Gleichgewichte und Abspaltungsreaktionen bei Dekalolen und einigen monoalkylierten Cyclohexanolen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Dietrich Rücker

aus Ludwigsburg

1963

7434

Gleichgewichte und Abspaltungsreaktionen bei Dekalolen und einigen monoalkylierten Cyclohexanolen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Dietrich Rücker
aus Ludwigsburg

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung	14. Februar 1963
Dekan:	Prof. Dr. K.G. Grell
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. W. Hückel
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Graf

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr.Dr. h.c. W. Hückel

danke ich für die Überlassung der Arbeit und für die mir jederzeit erwiesene Unterstützung sehr herzlich.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglichten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0018

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
Einleitung und Ziel der Arbeit		1
Zusammenfassung		4
I.	Konfigurations- und Konstellationsbetrachtungen	7
	1. Cyclohexan	7
	2. Dekalin	8
	3. Dekalole	11
	4. Zur Konstellationsanalyse	14
	5. Die I. R. -Spektren der ß-Dekalole, ihrer Methyläther, Acetate, und die Dipolmoment-messungen des trans-trans-ß-Dekalols	15
II.	Darstellung der vier stereoisomeren ß-Dekalole	19
A)	1. Darstellung der vier stereoisomeren Dekalole	19
	2. Analysen von Stereoisomerengemischen	22
B)	Bildungsweisen der trans-ß-Dekalole	24
	1. Reduktionsmethoden und Prüfungen der Gültigkeit der Barton'schen Regeln	24
	2. Zum sterischen Verlauf der Reduktionen	26
III.	Gleichgewichtseinstellung der trans-ß-Dekalole	32
	1. Einleitung	32
	2. Durchführung und Ergebnisse der Umlagerungen	33
	3. Zum Verlauf der Umlagerungen	35
	4. Gleichgewichte und Stabilität	38
IV.	Basische Hydrolyse von Carbonsäureestern	40
V.	Die Solvolyse der ß-Dekalyltosylate	43
	1. Einleitung	43
	2. Kinetische Messungen	44

Seite

3. Präparative Solvolyse 47

4. Zum Verlauf der Solvolysereaktion 49

VI. Die Bildung von Cycloolefinen bei der Acetatpyrolyse 53

1. Einleitung 53

2. Zum Experimentellen 56

3. Allgemeines zum Verlauf der Esterpyrolyse 58

4. Pyrolyse der 3-substituierten Cyclohexyl-acetate 60

5. Untersuchung zum Reaktionsverlauf der Acetatpyrolyse 63

6. Der strain-effect beim Sechsring 67

7. Zusammenfassung 70

Experimenteller Teil

I. Reindarstellung der stereoisomeren ß-Dekalole und ihrer wichtigsten Derivate 72

A) Darstellung der stereoisomeren Alkohole 73

B) Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoesäureester 78

C) Destillation der stereoisomeren ß-Dekalole 79

D) Destillation des Gemischs der stereoisomeren ß-Dekalylacetate 82

E) Säulenchromatographie der Acetatfraktionen 83

F) Gaschromatographie 84

II. Reduktionsmethoden des trans-ß-Dekalons 84

1. Oxydation 84

2. Katalytische Hydrierung 86

3. Reduktion mit Aluminiumisopropylat 87

4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid 88

5. Reduktion mit Natrium und Äthanol 88

Seite

III. Isomerisierung der trans-ß-Dekalole 89

1. Gleichgewichtseinstellung mit Aluminium-isopropylat-Aceton 89

2. Gleichgewichtseinstellung mit Natrium in Paraffin 90

3. Gleichgewichtseinstellung mit Hydrierungs-katalysatoren 92

IV. Basische Hydrolyse der sauren Succinate der stereoisomeren trans-ß-Dekalole 95

1. Darstellung der sauren Bernsteinsäureester 95

2. Meßtechnik 95

3. Meßreihen 97

V. Solvolyse der p-Toluolsulfonsäureester der ß-Dekalole 103

A) Darstellung der p-Toluolsulfonate 103

B) Kinetik 104

1. Meßtechnik 104

2. Berechnung 105

3. Meßreihen 106

C) Darstellung von Vergleichssubstanzen für die präparative Methanolyse und Isopropylat-Spaltung 112

1. Oktaline 112

2. Äther 112

3. Analyse der Reaktionsprodukte 114

D) Durchführung und Aufarbeitung 115

1. Methanolyse des $2^c9^c10^t$ Dekalyltosylats 116

2. Methanolyse des $2^t9^c10^t$ Dekalyltosylats 119

3. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure aus dem $2^t9^c10^t$ Dekalyltosylat mit Natriumisopropylat 121

VI. Dipolmomentmessungen 124

1. Berechnung 124

2. Dipolmomentmessungen (Tabelle) 126

Seite

VII. Die I. R. -Spektren der ß-Dekalole und der mit HCl beeinflußten trans-ß-Dekalylmethyläther 127

VIII Pyrolyse alicyclischer Acetate 130

A) Darstellung 130

B) Diskussion der I. R. -Spektren 134

C) U. V. -Spektren 135

D) Durchführung der Pyrolyse 136

E) Pyrolyseprodukte 137

1. Pyrolyse der Dekalylacetate 137

2. Pyrolyse der tert. -Butylcyclohexylacetate 146

3. Pyrolyse der Methylcyclohexylacetate 149

4. Pyrolyse des Menthyl- und Neomenthyl-acetates 153

THEORETISCHER TEIL

Einleitung und Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu den von W. HÜCKEL in größerem Rahmen durchgeführten Untersuchungen über die Konfiguration [1] und Konstellation [2] alicyclischer Alkohole.

Besonderes Interesse gilt hierbei den Cyclohexanolen, da man unter ihnen Verbindungen mit ausschließlich axialer oder äquatorialer Hydroxylgruppe aufzufinden hofft. An diesen sollte der Einfluß studiert werden, den die Axial- bzw. Äquatorialstellung des Hydroxyls auf die physikalischen Eigenschaften des Moleküls und dessen Verhalten bei chemischen Reaktionen ausübt.

Von der gleichzeitigen Bearbeitung der Cyclopentanole war Aufschluß über eine weitere Konstellation der Hydroxylgruppe, die mit "bisectionaler" Bindung, zu erwarten.

Die dabei gesammelten Erfahrungen erwiesen sich bisher vielfach als wertvoll für die Erforschung von Sterinen, höheren Terpenabkömmlingen und anderen Naturstoffen, sowie von Alicyclen aus der Reihe der mittleren Ringe.

Von großer Wichtigkeit sind für derartige Untersuchungen Verbindungen, bei denen das Ringsystem entweder durch Belastung mit raumerfüllenden Substituenten oder durch Verknüpfung mit einem weiteren Ring vorwiegend in einer Konstellation festgehalten wird und die man daher

---

1) W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 533, 128 (1938)

2) W. Hückel und Y. Riad, Liebigs Ann. Chem. 637, 33 (1960); dort weitere Literaturhinweise.

als "konstellativ einheitlich" ansieht. Unter diesen besitzen für Untersuchungen an der Hydroxylgruppe die Cyclanole eine besondere Bedeutung, die neben dem Hydroxyl keinen Substituenten tragen, und bei denen demnach keine Nachbargruppeneffekte zu befürchten sind. Zu derartigen Verbindungen werden auch die trans-ß-Dekalole gerechnet [3], mit denen sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich befaßt.

Die trans-ß-Dekalole sind zwar schon früher von W. HÜCKEL eingehend bearbeitet worden [1], doch erforderte ihre Verwendung als Standardbeispiele für konstellativ einheitliche Cyclohexanole [3] eine Überprüfung der damaligen Ergebnisse mit moderneren Methoden sowie den zuvor noch nicht erbrachten Beweis ihrer konstellativen Einheitlichkeit. Insbesonders waren Untersuchungen über Carbonsäureesterverseifungen, Tosylatsolvolysen und Gleichgewichtseinstellungen vorgesehen, zu denen auch teilweise die cis-ß-Dekalole hinzugezogen wurden.

Zunächst galt es jedoch bessere Trennverfahren für Gemische von ß-Dekalolen und Reinigungsmethoden für die vier stereoisomeren Alkohole zu finden.

An den trans-ß-Dekalolen sollten dann Gleichgewichtseinstellungen mit Natrium, Aluminiumisopropylat und mit Hydrierungskatalysatoren vorgenommen werden. Im Zusammenhang mit den Gleichgewichtseinstellungen war die Kenntnis der Bildungsweisen der trans-ß-Dekalole erforderlich, weshalb einige Reduktionen des trans-ß-Dekalons durchzuführen waren.

Der zeitliche Verlauf der alkalischen Carbonesterverseifungen sollte an den sauren Bernsteinsäureestern in wäßrigem wie in wäßrig-alkoholischem Medium verfolgt werden.

Auch bei den Alkoholysen der Tosylate standen die kinetischen Messungen im Vordergrund. Die präparativen Ansätze sollten dann Aufschluß über die Richtung der Abspaltung bei der Oktalinbildung und über den Um-

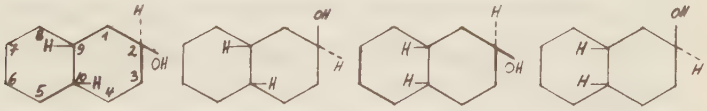
---

3) S. Winstein und N. J. Holness, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5562 (1955)

fang der WALDEN'schen Umkehr geben. Außerdem sollte geprüft werden, ob eine Wasserstoffwanderung auch dann auftritt, wenn kein Alkyl der Tosylgruppe direkt benachbart ist.

Die Reaktionsprodukte der Acetatpyrolysen waren schließlich auf Dreiringverbindungen zu untersuchen, die die Möglichkeit einer 1-3-Abspaltung auch für einfache Cyclohexylacetate erweisen würden. Die Abspaltung unter Bildung tricyclischer Kohlenwasserstoffe war nämlich bei der Pyrolyse von (2,2,1) Bicycloheptanestern zu beobachten [4].

Zur Benennung der ß-Dekalole ist noch zu bemerken, daß man zuerst das Dekalingerüst betrachtet und die Dekalole der cis- oder trans-Reihe zuweist. Erst dann folgt die Bezeichnung der Konfiguration in dem die Hydroxylgruppe tragenden Ring. Dabei geht man vom Hydroxyl an C_2 aus und stellt die konfigurative Anordnung der am Ring nähergelegenen 3-ständigen Ringverknüpfung an C_9 fest. Die Konstellationen gleichen dann in der trans-Reihe denen 3-substituierter Cyclohexanole, in der cis-Reihe, in der 2 Sesselformen möglich sind, herrscht bei beiden Isomeren die Äquatorialstellung der OH-Gruppe vor (nähere Ausführungen s.S.13).



Konfiguration	trans-cis	trans-trans	cis-cis	cis-trans
	$2^c9^c10^t$	$2^t9^c10^t$	$2^c9^c10^c$	$2^t9^c10^c$
Schmp.	75°	53° (gef. 55-56°)	105°	18/31 (gef. 34°)
Konstellation	e	a	e	überwiegend e

---

4) a) L. A. Tschugaeff, Liebigs Ann. Chem. 388, 288 (1912)
b) W. Qvist, Liebigs Ann. Chem. 417, 285, 307 (1918)

Zusammenfassung

Die Reindarstellung der vier stereoisomeren ß-Dekalole erfolgte durch fraktionierte Destillation und anschließendes Umkristallisieren der Alkohole selbst oder von Derivaten derselben. Die destillative Trennung der ß-Dekalole, bei der die beiden trans-Dekalole und das cis-cis-ß-Dekalol Schmp. 105° rein erhalten werden konnten, wurde in dieser Arbeit erstmals durchgeführt. Das andere cis-ß-Dekalol (Schmp. 18°) war auf diese Weise nicht ohne weiteres zu gewinnen.

Weiterhin gelang erstmals die destillative Trennung stereoisomerer Ester, die an einem Gemisch der vier stereoisomeren ß-Dekalylacetate versucht worden war. Das Ergebnis der Destillation entsprach dem bei den Alkoholen erzielten.

Für das trans-trans-Dekalol (Schmp. 53°) wurde außerdem ein neues Reinigungsverfahren über das 3,5-Dinitrobenzoat entwickelt.

Von den Reduktionen des trans-ß-Dekalons verlaufen die mit Natrium und Alkohol, mit Lithiumaluminiumhydrid und mit Platinmohr in saurer Lösung in Übereinstimmung mit den BARTON'schen Regeln [5], während die mit Aluminiumisopropylat im Widerspruch zu der Regel steht.

Die Isomerisierungen zeigten je nach den Bedingungen unterschiedliche Ergebnisse:

Natrium in Paraffin	3 % axial
Aluminiumisopropylat	18 % axial
Hydrierungskatalysatoren	32 % axial.

Die Gleichgewichtslagen entsprachen somit den in anderen vergleichbaren Fällen beobachteten [6].

---

5) D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. [London] (1953) 260

6) G. Chiurdoglu und W. Masschelein, Bull. Soc. Chim. Belges 70, 767 (1961) vor allem S. 782 ff

Bei der basischen Hydrolyse der sauren Bernsteinsäureester konnten die früheren Werte [7] bestätigt werden. Der Alkoholzusatz veränderte die Konstanten bei den beiden Isomeren der trans-Reihe mit 9 und 10,5 nahezu um den gleichen Faktor.

Auch die Solvolyse der Tosylate verlief erwartungsgemäß. Die Resultate waren hinsichtlich der kinetischen Messungen sowie der präparativen Ansätze den bei den 3-Methylcyclohexanolen erzielten [8] vergleichbar. Eine Wasserstoffwanderung hatte nur in sehr geringem Umfang stattgefunden.

Die mit Isopropylat durchgeführte E2-Abspaltung beim trans-trans-ß-Tosylat ergab das schon bei der Solvolyse desselben Tosylates beobachtete Oktalinverhältnis. Bemerkenswert aber war die Bildung von etwas Isopropyläther bei dieser Reaktion.

Über den Rahmen der ß-Dekalole hinausgehend waren die Untersuchungen zur Pyrolyse von Essigsäureestern. Dreiring-Verbindungen waren zwar bei der Pyrolyse des trans-trans-ß-Dekalylacetates nicht entstanden, aber das Verhältnis von $\Delta_{1,2} : \Delta_{2,3}$ Oktalin wich von dem erwarteten Wert 1 : 1 ab. Dies war der Anlaß, eine Anzahl weiterer 3-substituierter isomerer Cyclohexylacetate zu pyrolysieren. Dabei wurde festgestellt, daß stets beim äquatorialen Acetat im Vergleich zum entsprechenden axialen Isomeren die Bildung des Δ_2 Cycloolefins stärker begünstigt war, während das beim axialen Acetat für das Δ_3-Cycloolefin galt. Diese bevorzugte Bildung von Δ_3-Kohlenwasserstoff aus den axialen Acetaten ließ Zweifel an dem für die Acetatpyrolyse angenommenen Mechanismus [9] aufkommen, da auch bei Ionenreaktionen häufig mehr Δ_3-Cycloolefin entsteht. Die Pyrolyse von cis-2-Alkyl substituierten Cyclohexylacetaten bestätigte aber die bisherige Annahme. Nur in einem Falle war - verständlicherweise - der Reaktionsverlauf nicht ganz einheitlich.

---

7) vgl. Zit. 1) außerdem K. Kumetat, Diss. Greifswald 1932

8) W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chemie 624, 142 (1959) dort weitere Literaturhinweise - vgl. auch J. Kurz, Diss. Tübingen (1959)

9) C.H.De Puy und R.W. King, Chem. Rev. 60, 431 (1960), dort auch weitere Literaturhinweise

Die zunächst mehr der Vollständigkeit halber durchgeführten Pyrolysen der zugehörigen trans-2-alkylierten Cyclohexylacetate führten zur Auffindung eines ausgeprägten "strain"-Effektes am Sechsring. Die Bildung von Δ_1-Kohlenwasserstoff war um so mehr bevorzugt, je größer der trans-2-ständige Rest war.

Die mit Hilfe der IR-Spektroskopie angestellten Konstellationsbetrachtungen lassen bei den trans-ß-Dekalolen mit Sicherheit wohl das äquatoriale, nicht aber das axiale Isomere als konstellativ einheitlich erscheinen.

Auf Grund der IR-Spektren der cis-ß-Dekalole ist auch hier das äquatoriale $2^c9^c10^c$-Isomere als konstellativ einheitlich anzusehen, während bei dem stereoisemeren Alkohol ($2^t9^c10^c$) ein Konstellationsgleichgewicht vorzuliegen scheint.

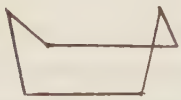
Schließlich wurde mit der gaschromatographischen Trennung der vier ß-Dekalylacetate ein Weg gefunden, auf dem sich Gemische der ß-Dekalole bequem und sehr genau quantitativ analysieren lassen.

I. Konfigurations- und Konstellationsbetrachtungen

Da die Dekalole als disubstituierte Cyclohexanole angesehen werden können, gelten für sie auch die für den einfachen Cyclohexanring angestellten Überlegungen.

1. Cyclohexan

SACHSE [10] und später MOHR [11] gingen von der BAEYER'schen Spannungstheorie [12] ab und diskutierten zwei spannungsfreie, nicht ebene Sechsringmodelle, deren C-Atome Tetraeder-Struktur besitzen, die Sessel- und die Wannenform.



Wannenform

Sesselform

Die Sesselform kann ohne eine Energie erfordernde leichte Deformation der C-Valenzwinkel ihre Gestalt nicht ändern. Sie ist daher relativ starr.

Im Gegensatz dazu besteht bei der Wannenform die Möglichkeit, ohne Deformation der C-Valenzwinkel eine größere Zahl verschiedener Formen unterschiedlichen Energiegehaltes anzunehmen, man nennt sie daher heute treffender die bewegliche Form des Sechsringes. Während bei der Sesselform alle H-Atome "auf Lücke" stehen, kommen sie sich bei der beweglichen Form teilweise näher und stören sich. Dies bedingt den höheren Energiegehalt der beweglichen Formen, der jedoch, je nachdem, was der

---

10) H. Sachse, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 1363, (1890)

11) E. Mohr, J. prakt. Chemie 98, 315 (1918)

12) A. v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2269, 2277 (1885)

Ring für eine Gestalt annimmt, recht unterschiedlich sein kann. Als ungünstigste, d.h. energiereichste der beweglichen Formen ist die eigentliche Wannenform anzusehen, da bei ihr die H-Atome an je 2 benachbarten C-Atomen in einer wahren cis-Stellung zueinander stehen.

Die Bevorzugung der Sesselform gegenüber der beweglichen Form hat sich auch experimentell durch Elektronenbeugung [13a], Raman- [13b] und I.R.-Spektroskopie [13c], sowie durch thermodynamische Untersuchungen [14] nachweisen lassen. In der Sesselform liegen nun die nicht zu den Ringbindungen gehörigen Bindungen in zwei verschiedenen räumlichen Anordnungen vor, nämlich senkrecht zur "Ringebene", als axiale, die anderen als äquatoriale. Da ein Substituent in der Äquatorialstellung weniger gehindert ist, sollte er im allgemeinen versuchen, diese einzunehmen, und zwar um so mehr, je raumerfüllender er ist. Auch diese Annahme hat das Experiment bestätigt [15]. Sind also mehrere Substituenten am Sechsring vorhanden, so werden einmal möglichst viele und zum anderen vorwiegend die größeren in die Äquatorialstellung zu gelangen suchen, z.B. wird ein Alkyl das kleinere Hydroxyl in die Axialstellung verweisen können.

2. Dekalin

Das Dekalingerüst kann als 1,2 disubstituiertes Cyclohexan angesehen werden, dessen 2 Substituenten über einen Ring verknüpft sind. Da diese Substituenten einmal cis-, einmal trans-ständig sein können, und die räumlichen Verhältnisse in beiden Fällen ohne Schwierigkeit einen Ringschluß zulassen, sollten nach MOHR [11] zwei spannungsfreie Dekaline existieren.

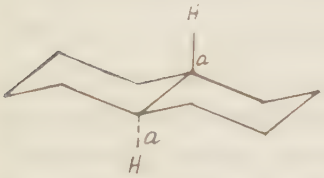
---

13) a) O. Hassel und H. Viervoll, Acta chem. Scand. 1, 149 (1947)
b) K.W.F. Kohlrausch, Z. physik. Chemie, B 31, 382 (1936)
c) R.S. Rasmussen, J. chem. Phys. 11, 249 (1943)

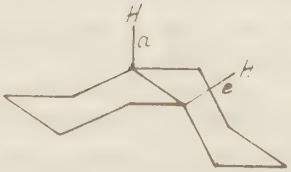
14) C.W. Beckett, K.S Pitzer und R. Spitzer, J. Amer. chem. Soc. 69, 977 u. 2488 (1947)

15) O Hassel und B. Ottar, Acta chem. scand. 1, 929, (1947)
O. Hassel, Research 3, 504 (1950), Quat. Rev; 7, 221 (1953)

Diese wurden auch alsbald von W. HÜCKEL nachgewiesen [16] und diskutiert [17].



trans-Dekalin



cis-Dekalin

Bei 1,2 disubstituierten Cyclohexanen liegt nun das trans-Isomere normalerweise in der meso-trans-Form vor, in der beide Substituenten äquatorial stehen. Eine Bewegung dieser Substituenten ist nur in die biaxiale, wahre trans-Stellung möglich. Beim trans-Dekalin wird diese Bewegung jedoch dadurch unmöglich, daß die Größe des die beiden Substituenten verknüpfenden Ringes diese nicht zuläßt. Die Verknüpfung der beiden Ringe des trans-Dekalins wird demnach auf beiden Seiten in der biäquatorialen meso-trans-Stellung festgehalten, weshalb das trans-Dekalinsystem starr ist und eine scheibenförmige flache Struktur besitzt, in der beide Ringhälften die Sesselform einnehmen können.

Dagegen liegen die Substituenten der cis 1,2-disubstituierten Cyclohexane zumeist in der meso-cis-Form vor, in der der eine Substituent äquatorial steht, während der andere in die Axiallage gezwungen ist. Die wahre cis-Stellung ist aus energetischen Gründen ungünstig und deshalb im Konstellationsgleichgewicht normalerweise benachteiligt. Auch bei cis-1,2 disubstituierten Cyclohexanen sind Konstellationsänderungen möglich, in dem

---

16) W. Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. (1923) 43, vgl. auch Liebigs Ann. Chem. 441, 1 (1925)

17) W. Hückel, Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, Berlin (1927); vgl. auch A. Windaus und W. Hückel, Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. 1921, 9; und W. A. Wightman, J. chem. Soc. [London], 127, 1421 (1925)

der zunächst axial-ständige Substituent in die äquatoriale und der äquatorial-ständige in die axiale Lage übergehen. Die wahre cis-Stellung muß dabei durchlaufen werden. Diese Bewegungen werden beim cis-Dekalin im Gegensatz zu seinem trans-Isomeren durch die Ringstruktur nicht verhindert, denn beide meso-cis-Stellungen sind hier ebenso wie die wahre cis-Stellung möglich.

Das cis-Dekalin stellt demnach ein bewegliches System dar, das dadurch eine "kugelartige" Struktur besitzt, daß jeweils eine Ringverknüpfung axialständig ist. Auch hier können beide Ringe in der Sesselform auftreten +).

Wie für das Cyclohexan, so ließ sich für die beiden Dekaline die Sesselform als die vorherrschende Konstellation nachweisen [18]. Das trans-Dekalin liegt danach überwiegend in der Bisesselform vor, doch können ein Ring oder auch beide Ringe in die bewegliche Form übergehen. Die Umwandlung einer Sesselform in die enantiomorphe Sesselkonstellation ist aber beim trans-Dekalin im Gegensatz zum cis-Isomeren aus strukturellen Gründen bei keiner der beiden Ringhälften möglich.

Beim cis-Dekalin kann jedoch jede Ringhälfte außer in beweglichen, auch noch in zwei Sesselformen auftreten, weshalb hier mit zwei leicht ineinander überführbaren Bisesselformen zu rechnen ist. Das cis-Dekalin ist also in dieser Hinsicht viel eher mit dem Cyclohexan zu vergleichen als das starre trans-Dekalin.

Anmerkung:

+) Schon MOHR weist ausdrücklich darauf hin, daß außer der Bi-Sesselform des trans-Dekalins und der Bi-Wannenform des cis-Dekalins noch andere spannungsfreie Formen dieses Moleküls denkbar sind (Ber. dtsch. chem. Ges. 53 B, 230 (1922)).

18) O. Hassel, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met. 3, 91 (1943), O. Bastiansen und O. Hassel, Nature 157, 765, (1946), D. H. R. Barton und E. Miller, J. Amer. chem. Soc. 72, 1066 (1950)

Daß das cis-Dekalin einen höheren Energieinhalt aufweist, ist leicht verständlich, denn infolge seines kugelförmigen Baues stören die "ins Innere der Kugel ragenden" H-Atome beider Ringhälften einander bei jeder der beiden Bisesselformen.

Die von zahlreichen Autoren nach verschiedenen Methoden errechneten Unterschiede des Energieinhalts für das cis- und trans-Dekalin weichen zum Teil erheblich voneinander ab [19]. Erst TURNER [20], der sich das Dekalin-,wie auch das Cyclohexangerüst,aus n-Butan-Systemen aufgebaut denkt, errechnete eine Energiedifferenz, die mit den aus der Temperaturabhängigkeit des cis:trans-Gleichgewichtes [21] und den Verbrennungswärmen [22] erhaltenen Werten im großen und ganzen übereinstimmt. Aus all diesen Ergebnissen der Energiedifferenz geht eindeutig hervor, daß das trans-Dekalin die größte Stabilität besitzt.

3. Dekalole

Die Konfigurationen der Dekalole, wie auch die der Mehrzahl der anderen Dekalinabkömmlinge, sind von W. HÜCKEL aufgeklärt worden [23]. In der Reihe der α-Dekalylverbindungen war dies relativ einfach, da sie als 1,2 disubstituierte Cyclohexane aufgefaßt werden können. Die letzteren folgen im allgemeinen den AUWERS-SKITA'schen Regeln [24],

---

19) vgl. D. H. R. Barton, J. chem. Soc. [London] (1948), 340, ibid (1953) 1027 und K. E. Howlett, J. chem. Soc. [London] , (1957) 4353

20) R. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. 74, 2118 (1952)

21) F. D. Rossini zit. in T. Miyazawa und K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 80, 60 (1958); N. L. Allinger und J. L. Coke, J. Amer. chem. Soc. 81, 4081 (1959)

22) G. F. Davis und E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. 63, 1585 (1941) und W. Hückel; Theor. Grundlagen der org. Chemie, 8. Aufl. Bd.I S. 82, Akad. Verlags-Ges., Leipzig. 1956

23) W. Hückel, Ber. dtsch. chem. Ges., 67 A, 129 und 134 (1934) vgl. auch Zit. 1)

24) A. Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1795 (1920);Liebigs Ann. Chem. 427, 256 (1922)

so daß die mit Hilfe dieser Regeln getroffenen Zuordnungen in der Reihe der α-Dekalyl-Verbindungen als recht sicher erscheinen und später auch immer bestätigt werden konnten. Allerdings wurden die Zuordnungen auch stets durch sorgfältige Studien chemischer Reaktionen bei den einzelnen Stereoisomeren untermauert.

Bei den ß-Dekalylverbindungen sind die Verhältnisse wesentlich unübersichtlicher, da sie gleichzeitig 1,3- und 1,4-disubstituierten Cyclohexanen vergleichbar sind und die Anwendbarkeit der AUWERS-SKITA'schen Regeln auf 1,3- disubstituierte Cyclohexane von jeher als fraglich erschien [25].

Nachdem alle 4 stereoisomeren ß-Dekalole und Dekalylamine dargestellt worden waren, wurde zunächst auf eine Konfigurationszuordnung im einzelnen verzichtet und nur die Einordnung in die Reihe des cis- und trans-Dekalins vorgenommen [26].

Erst in neuerer Zeit gelangen in der ß-Reihe befriedigende Konfigurationszuordnungen auf Grund von Konstellationsbetrachtungen [27]. Bei den trans-Dekalinabkömmlingen erscheinen diese nunmehr als recht einfach, während bei denen des cis-Dekalins infolge der Beweglichkeit des Ringsystems auch heute noch Schwierigkeiten bestehen. Für die ß-Dekalole erscheinen die Zuordnungen jedoch als sicher.

In der trans-ß-Reihe muß, wie bei den 3-Alkylcyclohexanolen dem äquatorialen Alkohol (Dekalol, Schmp 75°) die cis-, dem axialen (Dekalol Schmp. 53°) die trans-Konfiguration zukommen.

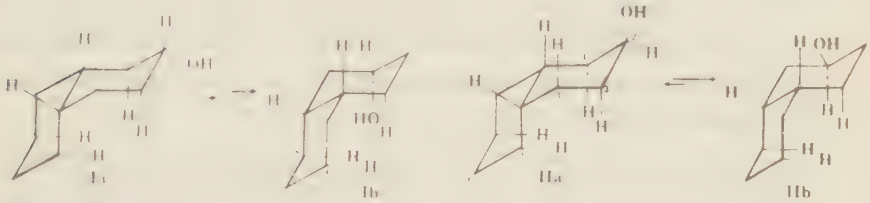
---

25) A. Skita, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1014, 1015, 1016 (1923)

26) W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 451, 109 (1927)

27) W. C. Dauben, R. C. Tweit und C. Mannerskanz, J. Amer. chem. Soc. 76, 4420 (1954) vgl. auch H. D. Orloff Chem. Rev. 54, 347 (1954) und M. Hanack, Conformat. Analysis Acad. Press New York im Druck

Dagegen liegen für die cis-ß-Dekalole die Verhältnisse zunächst nicht so klar, wenngleich auch hier Modellbetrachtungen zu einer sicheren Zuordnung führen. Die zwei cis-ß-Dekalole sollten nämlich jeweils in 2 Sesselformen vorkommen können.



Da, wie sich am Cyclohexanol zeigte [28], die axial-Stellung eines Hydroxyls am Sechsring nicht viel ungünstiger als dessen Äquatorialstellung ist, sollten beide cis-ß-Dekalole Gemische von Konstellationsisomeren mit äquatorialem und axialem Hydroxyl sein [29]. Dies ist auch bei einem cis ß-Dekalol der Fall. Das andere cis-ß-Dekalol erscheint aber als äquatorial und zwar als konstellativ praktisch einheitlich. Die Erklärung hierfür ist am Modell leicht zu ersehen. Während nämlich beim Dekalol II das Hydroxyl sowohl in Äquatorial- als auch in Axialstellung nicht gehindert ist, erscheint für das Dekalol I die axiale Konstellation b als ungünstig, da bei dieser das Hydroxyl mit seiner im Vergleich zum Wasserstoffatom größeren Raumerfüllung in das Innere des kugelförmigen Molekülrumpfes gelangen würde und dort sterisch stark behindert wäre. Das Dekalol I sollte demnach ganz überwiegend in der die Assoziation begünstigenden Konstellation Ia mit äquatorialem Hydroxyl vorliegen, wie das beim cis-cis-ß-Dekalol Schmp. 105° auch tatsächlich der Fall ist. Das stereoisomere cis-trans-ß-Dekalol (Schmp. 18°) ist konstellativ uneinheitlich.

Somit konnte also durch Konstellationsbetrachtungen die frühere Konfigurationszuordnung HÜCKELS [22] bestätigt werden.

---

28) R. A. Pickering und C. C. Price, J. Amer. chem. Soc. 80, 4931 (1958); G. Chiurdoglu und W. Masschelein, Bull. Soc. chim. Belges 69, 154 (1960) ibid. 70, 29 (1961)

29) vgl. auch J. A. Mills, J. chem. Soc. [London] (1953), 260 ebenso E. A. Braude und E. S. Waight in Klyne, Progress in Stereochemistry I S. 169, Butterworths Sci. pbl. 1954, London

4. Zur Konstellationsanalyse

Wie W. HÜCKEL [30] vor einiger Zeit gezeigt hat, sind zur Konstellationsanalyse nur physikalische Methoden brauchbar. Von diesen wurden vor allem herangezogen: Elektronenbeugung, Kerr-Effekt, Infrarot-Spektren, Ultraviolett-Spektren, Rotationsdispersion und Dipolmomentmessungen. Ei eindeutiges, allgemein anwendbares Verfahren wurde jedoch bisher noch nicht gefunden, wenngleich sich auch einige Verfahren in speziellen Fällen gut bewährt haben.

Trotz zahlreicher Versuche waren wirkliche Konstellationsanalysen auf chemischem Wege bisher nicht möglich. Es sind zwar bei der recht verschiedenen Lage der Äquatorial- oder Axial-Stellung eines Substituenten fü die entsprechenden Formen des Moleküls Unterschiede in der Stabilität wie des Reaktionsvermögens vorhanden. Denn ein äquatorialer Substituent wird da die e-Valenz vom Ring nach außen weist, weniger beeinflußt sein, als ein axialer. Dieser kommt nämlich den benachbarten axial-ständigen H-Atomen nahe, was sich für verschiedene Reaktionen auch verschieden auswirken kann, indem das Reaktionsvermögen einmal erhöht, das andere Mal herabgesetzt wird. Deshalb sind Schlußfolgerungen über den feineren sterischen Bau von Molekülen an Hand chemischer Reaktionen stets an eine genaue Kenntnis des Reaktionsmechanismus gebunden und die mangelnde Kenntnis des Reaktionsgeschehens läßt in vielen Fällen keine Aussagen mel

Eine "chemische Konstellationsanalyse" wurde unter anderem auf Grund de Solvolysegeschwindigkeiten der Toluolsulfonate versucht. Die genaue Betrachtung des Beobachtungsmaterials führt hier aber zu Widersprüchen [8]. Die Ursache dieser Widersprüche ist in dem Reaktionsmechanismus der Alkoholyse von Sulfonsäureestern begründet. Hier findet, wie KENYON und PHILLIPS zuerst festgestellt haben, eine Spaltung an der C-O-Bindung statt [31]. Somit greift das Lösungsmittel bei der Solvolyse der Toluolsulfonate die Bindung an, deren Lage für die Konstellation ausschlaggebend ist.

---

30) W. Hückel und M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 616, 18 (1958)

31) J. Kenyon, H. Phillips und H. G. Turley, J. chem. Soc. London 127, 399 1925 , H. Phillips, ibid 127, 2552 (1925) G. A. Gough, H. Hunter und J. Kenyon, ibid (1926), 2052

Bei der Verseifung von Carbonsäureestern wird dagegen das für die Konstellation maßgebliche Zentrum nicht berührt. Das O bleibt hier im Molekül erhalten und eine tiefergreifende Veränderung in der Form des Moleküls wird beim Verseifungsvorgang selbst nicht erforderlich sein. Diese Methode wäre daher zu Aussagen über den räumlichen Bau eines Moleküls noch besser geeignet als die Tosylat-Solvolyse.

Doch ist es bei den großen Unterschieden in der Reaktionsgeschwindigkeit, wie sie durch die verschiedenen räumlichen Verhältnisse häufig bedingt werden, durchaus denkbar, daß ein Molekül auch aus einer in geringem Umfang vorhandenen weniger bevorzugten,- aber für die Reaktion günstigeren Konstellation heraus reagiert,und daß man daher neben der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Einstellung des Konstellationsgleichgewichtes messend, verfolgt; zumal bei chemischen Reaktionen die Aktivierungsenergien viel größer sind, als die zur Überführung in eine andere Konstellation benötigten.

Dennoch sind mit chemischen Methoden häufig sehr wertvolle Hinweise auf die räumlichen Verhältnisse eines Moleküls zu erhalten.

5. Die I.-R.-Spektren der ß-Dekalole, ihrer Methyläther, Acetate und die Dipolmomentmessungen des trans-trans-ß-Dekalols

a) Die Konstellation der Hydroxylgruppe wurde bei den Dekalolen I.-R.-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse wurden bereits von HÜCKEL und RIAD [2] sowie von HÜCKEL und KURZ [32] diskutiert. HÜCKEL und KURZ versuchten auch die Zuordnung der Banden der C-O-Dehnungsschwingung. Letztere ließen sich vermittels der durch Chlorwasserstoff gebildeten Oxoniumstruktur nach niedrigeren Wellenlängen verschieben. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

---

32) W. Hückel und J. Kurz, Liebigs Ann. Chem 645, 194 (1961)

Dekalol		Äquatorialbereich		Axialbereich	
Konfigurat.	Schmp	ohne HCL	mit HCL	ohne HCL	mit HCL
$2^c9^c10^c$	105	1028	1020	-	-
$2^t9^c10^c$	18	1050 1008	1042 998	946	938
$2^c9^c10^t$	75	1028	1018	-	-
$2^t9^c10^t$	53	1008	1001	947	936

W. HÜCKEL sieht auf Grund dieser Werte die beiden "äquatorialen" Dekalole als konstellativ einheitlich an, während die beiden "axialen" Isomeren dies nicht sein sollen. Die bei den letzteren auftretende intensive Bande bei 1008 K besitzt nämlich die gleiche Wellenlänge wie die am Fünfring beobachtete Bande der "quasiäquatorialen" Bindung. Der Beweis für eine rein axiale Konstellation des Hydroxyls beim trans-trans-ß-Dekalol konnte demnach nicht erbracht werden, vielmehr muß unter Umständen mit einem Abweichen von der Axialstellung in recht erheblichem Umfange gerechnet werden.

Weiterhin treten in den IR-Spektren der sekundären Cyclanole im Bereich von 3650-3300 cm^{-1} drei voneinander getrennt liegende Banden auf. Von diesen gehört die bei 3600 cm^{-1} auftretende zu der unbeeinflußten O-H-Schwingung, von den beiden anderen wird die eine dimeren (3450-3550 cm^{-1}) die andere polymeren Assoziationen (3300-3400 cm^{-1}) zugeordnet [33], was freilich nicht gesichert ist.

Nach W. HÜCKEL ist in den Intensitäten dieser Banden ein Maß für die Quadrupol- und Kettenassoziation zu sehen, aus denen wieder Rückschlüsse auf sterische Verhältnisse möglich sind.

---

33) L. J. Bellamy "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 2. Aufl., Methuen & Co., Ltd. London 1958

(Acetate: vgl. auch H. Rosenkrantz und P. Skogstrom, J. Amer. chem. Soc. 77, 2237 (1955) ebenso: R. N. Jones und F. Herling, J. Amer. chem. Soc. 78, 1152 (1956))

Bei den Derivaten des Cyclohexanols sollte eine polymere Assoziation nur bei sterisch unbehinderten Alkoholen mit äquatorialer OH-Gruppe möglich sein. Für axiale Alkohole ist aus sterischen Gründen eine über das Dimere hinausgehende Assoziation nicht anzunehmen.

Bei den äquatorialen trans-cis- und cis-cis-ß-Dekalolen ist nun bei etwa gleicher Konzentration eine wesentlich größere Intensität der Banden niederer Frequenz zu beobachten, während bei den axialen Alkoholen demgegenüber eine weniger ausgeprägte Bande bei 3340 cm^{-1} festzustellen ist. Kettenassoziierte Moleküle sind also nur bei äquatorialen Alkoholen zu finden, was wieder einen Beweis für diese Konstellation darstellt.

b) Die Untersuchung der C-O-Dehnungsschwingung in den Infrarot-Spektren der Methyläther vom trans-cis- und trans-trans-ß-Dekalol führt zum gleichen Ergebnis wie bei den Alkoholen.

Die Äther wurden ebenfalls mit und ohne HCL aufgenommen.

Die C-O-Ätherschwingungen der trans-ß-Dekalylmethyläther in Schwefelkohlenstoff durch HCL beeinflußt

	Äquatorialbereich		Axialbereich	
Äther:	ohne HCL	mit HCL	ohne HCL	mit HCL
trans-cis-Dekalyl-Methyläther	1099	1103	-	-
trans-trans-Dekalyl-Methyläther	1115	1117	1090	1092

Zur Zuordnung der Banden für die äquatoriale und axiale Konstellation wurden die Methyläther der als konstellativ einheitlich geltenden 4-tert.-Butylcyclohexanole herangezogen. Für die äquatoriale (-C-O-C)-Schwingungsbande liegt der Bereich zwischen 1100 und 1110 cm^{-1} und für die axiale bei 1085-1095 cm^{-1}.

c) Auch die zur Pyrolyse dargestellten Essigsäureester wurden I. R.-spektroskopisch untersucht. Hinsichtlich der Lage der Banden entsprechen diese den Acetaten der Sterinreihe [33].

Die starken Banden bei 1000-1060 K und die bei etwa 1250 K erscheinen bei jedem der hier untersuchten Isomerenpaare, vergleicht man axiale und äquatoriale Verbindung, stets als in gleichem Sinne verschoben. Während aber bei stereoisomeren Cyclohexanolen Axial- und Äquatorialbanden weit voneinander entfernt auftreten, liegen die der Acetate so nahe beieinander, daß eine Verwendung zur Konfigurationsbestimmung nur schwer möglich ist.

d) Dipolmomentmessungen

Bereits DEBYE [34] hat bei Messungen der Orientierungspolarisation von Äthanol in Benzol die verschiedenen Arten von Assoziationen festgestellt.

W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER [35] dehnten diese Untersuchungen auch auf alicyclische Alkohole aus. Sie untersuchten unter anderem die Orientierungspolarisation der ß-Dekalole in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration in Benzol und Cyclohexan. Beim Dekalol (53) konnte dabei eine Quadrupolassoziation, beim Dekalol (75) eine Kettenassoziation beobachtet werden.

Da die IR-spektroskopischen Untersuchungen in Schwefelkohlenstoff ebenfalls einen Hinweis in dieser Richtung ergaben, wurden die Dipolmomente des Dekalols (53) unter den hier herrschenden Konzentrationsverhältnissen in CS_2 gemessen.

Die Dipolmomentmessungen in CS_2 ergaben jedoch gegenüber Benzol und Cyclohexan ein unverändertes Bild. Das Dipolmoment strebt hier ebenso bei geringer werdender Konzentration dem Dipolmoment des reinen Lösungsmittels zu. Es ist somit auch in CS_2 eine Quadrupolassoziation zu momentfreien Doppelmolekülen anzunehmen, die durch den räumlichen Bau des Moleküls bedingt ist. Ein anomales Verhalten konnte also nicht festgestellt werden.

---

34) P. Debye, Polare Molekel, Verlag S. Hirzel 1929

35) W. Hückel und I. Schneider, Dielektr. Polarisation und Assoziation von alic. Alkoholen. Z. phys. chem. 47, 227 (1940)

Für das in Schwefelkohlenstoff zu schwer lösliche, sterisch nicht behinderte Dekalol (75) bleibt die Annahme der Ausbildung von Kettenassoziaten mit Momentvergrößerung weiter bestehen.

II. Darstellung der vier stereoisomeren ß-Dekalole

A. 1. In systematischen Arbeiten gelang zuerst W. HÜCKEL und Mitarbeitern [26), 36)] die Trennung und Reindarstellung aller vier stereoisomerer ß-Dekalole, deren Eigenschaften zugleich näher untersucht wurden. Ausgegangen wurde dabei stets von Hydrierungsprodukten des ß-Naphtols unterschiedlicher Zusammensetzung. Hinweise auf verschiedene Möglichkeiten für gezielte Naphtholhydrierungen wurden erst in jüngster Zeit erhalten [37)].

Für die vorliegende Arbeit erübrigten sich jedoch Hydrierungsversuche, da ein Gemisch aller vier ß-Dekalylacetate von günstiger Zusammensetzung zur Verfügung stand [+)].

Die Verseifung des Acetatgemisches lieferte ein Produkt, das leicht Kristalle abschied. Diese erwiesen sich als trans-cis-ß-Dekalol (Schmp. 75°), das den Hauptbestandteil des Gemisches darstellte, und ließen sich durch mehrfaches Umkristallisieren leicht reinigen. Die öligen Bestandteile wurden durch Destillation über eine wirksame Kolonne weiter aufgetrennt.

Anmerkung:

+) Der Fa. DRAGOCO, Holzminden sei für die Überlassung des ß-Dekalylacetatgemisches herzlich gedankt.

36) W. Hückel und R. Mentzel, Liebigs Ann. Chem. 441, 16 (1925)
W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 502, 99 (1933)

37) a) W. Hückel und R. B. Rashingkar, Liebigs Ann. Chem. 637, 20 (1960)
b) D. Maucher in W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 645, 115 (1961) S. 140

Die stereoisomeren ß-Dekalole auseinanderzudestillieren lag nahe, nachdem dies schon bei einigen Zweistoffgemischen sowie bei den Vierstoffgemischen der Menthole [38] und Dimethylcyclohexanole [39] gelungen war. Eine destillative Trennung der ß-Dekalole wurde hier erstmals versucht. Sie stellt die dritte gelungene Trennung eines Vierstoffgemisches stereoisomerer Alkohole dar.

Auf diese Weise konnten das trans-trans-, das trans-cis- und das cis-cis-ß-Dekalol in einem Arbeitsgang rein erhalten werden. Das cis-trans-ß-Dekalol(18) reicherte sich in den Fraktionen zwischen dem trans-cis- und dem cis-cis-Isomeren an.

Durch anschließende Destillation angereicherter Fraktionen über eine Drehbandkolonne kann die Ausbeute an reinen Isomeren noch wesentlich verbessert werden. Von dieser Möglichkeit wurde beim trans-trans-ß-Dekalol Gebrauch gemacht, dessen Anteil am Ausgangsgemisch am geringsten war,und von dem so die für die Arbeit benötigten größeren Mengen sehr rein gewonnen wurden.

Da bei der ersten Destillation das trans-trans-ß-Dekalol nur angereichert erhalten werden konnte, wurde eine Reinigung über Derivate versucht. Diese wurde mit dem bisher für dieses Isomere geeignetsten Derivat, dem neutralen Oxalsäureester [36] unternommen. Eigene Versuche zeigten, daß dieses Derivat wohl ein sehr reines Produkt liefert, die Ausbeute jedoch gering ist. Der Schmelzpunkt des Oxalates konnte dabei korrigiert werden. Daher wurde nach einem besseren Verfahren gesucht. Zu diesem Zwecke wurden von allen vier ß-Dekalolen die 3,5-Dinitrobenzoate dargestellt. Es ergab sich, daß das 3,5-Dinitrobenzoat zur Reinigung des trans-trans-ß-Dekalols wesentlich besser als das Oxalat geeignet ist, wenn es nicht durch cis-ß-Dekalole stark verunreinigt ist. Dies trifft für die ersten Destillationsfraktionen zu, die nur

---

38) G. Kortüm und A. Bittel, Chem.-Ing. Technik 28, 40 (1956)

39) H. Feltkamp in W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 624, 142, (1959) 218

noch etwas trans-cis-ß-Dekalol enthalten. Die letzte Reinigung kann dann durch Umkristallisieren des Alkohols selbst erfolgen.

Das trans-cis-Dekalol war durch Umkristallisieren relativ leicht rein zu erhalten. Da die Destillation an einer Drehbandkolonne wegen des hohen Schmelzpunktes früher noch nicht möglich war, wurden größere Mengen schon etwas cis-ß-Dekalol enthaltender Fraktionen des trans-cis-Alkohols über das saure Phthalat gereinigt. (Eventuell mit angereichertes cis-trans-ß-Dekalol wurde durch anschließendes Umkristallisieren des Alkohols entfernt.)

Eine Abtrennung des cis-trans-ß-Dekalols aus den Destillationsfraktionen wurde nicht versucht, da die hierfür in Frage kommenden Fraktionen stets noch etwas trans-cis-ß-Dekalol enthielten. Dieses bildet ebenso wie das cis-trans-ß-Dekalol ein schwer lösliches saures Phthalat und ist also auf diesem Wege im Gegensatz zum cis-cis-ß-Dekalol nicht zu entfernen.

Eine Gewinnung des cis-trans-ß-Dekalols wäre wohl möglich gewesen, indem erst über das saure Phthalat das cis-cis- und dann über das 3,5-Dinitrobenzoat das trans-cis-ß-Dekalol abgeschieden worden wäre, doch erschien dieser Weg als zu umständlich. Auch eine Feindestillation über die Drehbandkolonne war wenig erfolgversprechend, da mit den derzeitigen Analysen-Methoden weder der Gehalt der Fraktionen an cis-trans-Isomeren einigermaßen genau festzustellen, noch ein Reinheitsbeweis zu erbringen war.

Das cis-trans-ß-Dekalol wurde daher auf klassischem Wege vom reinen cis-cis-Alkohol ausgehend über das cis-ß-Dekalon, dessen Reduktion zum Alkoholgemisch und anschließendes Umkristallisieren des aus diesem erhaltenen sauren Phthalates gewonnen [36].

Reines cis-cis-ß-Dekalol wurde schließlich - außer in den letzten Destillationsfraktionen - beim Umkristallisieren des Destillationsrückstandes erhalten.

Die bei der Gaschromatographie gemachte Beobachtung, daß sich die trans-ß-Dekalylacetate praktisch ebensogut trennen ließen wie die ent-

sprechenden Alkohole, ermutigten zu einem Versuch, das Acetatgemisch selbst zu destillieren. Hierbei gelang es, das trans-trans- und das trans-cis-Acetat in guter Ausbeute rein herauszudestillieren. Eine Trennung der beiden cis-Isomeren wurde nicht versucht, sie erscheint aber bei sehr sorgfältiger Destillation als nicht unmöglich.

Da in der Literatur noch kein Hinweis auf eine destillative Trennung stereoisomerer Ester zu finden war, ist dies als das erste Beispiel in dieser Hinsicht anzusehen.

Die Destillation der ß-Dekalylacetate bietet gegenüber der der freien Alkohole den großen Vorteil, daß die Abnahmevorrichtung nicht beheizt zu werden braucht, da die Dekalylacetate flüssig sind. (Die Destillation der Alkohole, besonders die des hochschmelzenden und sehr kristallisationsfreudigen trans-cis-ß-Dekalols, ist nicht ganz einfach.)

2. Analysen von Stereoisomerengemischen der ß-Dekalole

Um die Reinheit der dargestellten Alkohole überprüfen sowie an den verschiedenen Reaktionsprodukten das Isomerenverhältnis feststellen zu können, war eine zuverlässige Analysenmethode erforderlich. Die bei Zweistoffgemischen bewährten Verfahren [40] - z. B. Schmelzpunktsdiagramme - waren hier nicht ohne weiteres anwendbar, da zumindest in manchen Fällen mit der Anwesenheit aller vier Dekalole gerechnet werden mußte.

Mit der Einführung der Gaschromatographie ergab sich eine einfache und sehr exakte Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der beiden trans-ß-Dekalole wie auch des Gehaltes an cis-ß-Dekalolen. Die gaschromatographische Trennung der beiden cis-Alkohole gelang dagegen trotz zahlreicher Versuche bis jetzt noch nicht. Auch

---

40) A. Hubele, Diss. Uni Tübingen (1959); vgl. auch W. Hückel und G. Stelzer, Chem. Ber. 88, 984 (1955)

andere Autoren [41] konnten eine Trennung der cis-ß-Dekalole nicht erzielen. Die von diesen beobachteten Zersetzungserscheinungen waren allerdings nicht zu bemerken. (Dies ist vielleicht auf das andere Säulenmaterial zurückzuführen.)

Zur Identifizierung der Dekalole wurde, besonders bei Gemischen derselben, stets die IR-Spektroskopie herangezogen, womit den Analysenergebnissen eine große Sicherheit zukam.

Erst am Ende der Arbeit, als Kapillarsäulen zur Verfügung standen, gelang eine gaschromatographische Trennung auch in der cis-Reihe, da die beiden cis-ß-Dekalylacetate an einer 50 m - Polypropenglycolsäule (R-Säule) glatt abgetrennt wurden.

Damit wurde erstmals eine Möglichkeit gefunden, alle vier ß-Dekalole als Acetate nebeneinander genau gaschromatographisch zu bestimmen. Allerdings müssen die Alkohole hierzu erst verestert werden.

(Eine Trennung der cis-ß-Dekalole selbst gelang an dieser wie auch an anderen Kapillarsäulen bisher nicht. Außerdem verbietet sich die Gaschromatographie der Dekalole an der R-Kapillarsäule, da diese nach wenigen Trennversuchen der Dekalole bereits unbrauchbar wird.)

Über eine angebliche Trennung der cis-ß-Dekalole war zwar kürzlich schon von RASHINGKAR [42] berichtet worden. Diese Ergebnisse sind jedoch unrichtig, da RASHINGKAR ein im wesentlichen aus trans-cis-ß-Dekalol bestehendes Isomerengemisch als reines cis-trans-ß-Dekalol angesprochen hat. (Der eindeutige Beweis hierfür konnte durch IR-Spektroskopie geführt werden.)

---

41) O. R. Rodig und L. C. Ellis, J. org. Chem. 26, 2197 (1961)

42) R. B. Rashingkar, Diss. Uni. Tübingen (1960)

B) Bildungsweisen der trans-ß-Dekalole

1. Reduktionsmethoden und Prüfung der Gültigkeit der BARTON'schen Regel

Bereits 1920 hat A. SKITA [24] einen Zusammenhang zwischen den Bildungsbedingungen von Stereoisomeren und deren Konfiguration festgestellt. So sollte die Hydrierung eines Ketons in saurer Lösung überwiegend cis-Alkohol, in neutraler Lösung die trans-Form liefern. Anhand eines größeren Untersuchungsmaterials hat sich nun gezeigt, daß diese Regel nicht allgemein gültig ist. Eine Ausnahme dazu bildeten vor allem die 1,3-Cyclohexanderivate [43]. D.H.R. BARTON [5] versuchte daher die SKITA'schen Regeln in eine allgemein gültige Form zu bringen und stellte Reduktionsregeln auf, die sich auf die Konstellation der entstehenden sekundären Alkohole beziehen.

Regel 1) a) Die katalytische Hydrierung in saurer Lösung liefert stets viel axialen Alkohol;

b) in neutraler Lösung, die langsamer verläuft, wird bei sterisch behinderten Ketonen viel axialer, bei sterisch unbehinderten viel äquatorialer Alkohol gebildet.

Regel 2) Aluminiumisopropylat gibt überwiegend axialen Alkohol, mehr als andere Methoden; sterisch behinderte Ketone sollen sich nach diesem Verfahren nicht reduzieren lassen.

Regel 3) Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt bei sterisch ungehinderten Ketonen überwiegend zum äquatorialen Alkohol.

Regel 4) Die Reduktion mit Natrium und Alkohol ergibt überwiegend das äquatoriale Isomere, nämlich in einem Mengenverhältnis, das ungefähr dem Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren entspricht.

---

43) A. Skita und W. Faust, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2878 (1931)

Die Gültigkeit einiger dieser BARTON'schen Regeln wurde am Beispiel des trans-ß-Dekalons, das als sterisch nicht gehindertes Keton anzusehen ist, überprüft.

Die Bildung von 88 % $2^t9^c10^t$-Dekalol bei der Reduktion des Ketons mit Platinmohr in Eisessig-Salzsäure verlief in Übereinstimmung mit der Regel, während die Reduktion mit Aluminiumisopropylat nach MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY mit 64,6 % $2^c9^c10^t$-Dekalol, im Widerspruch dazu mehr äquatorialen Alkohol ergab. Die Forderung, daß sich hier mehr axialer Alkohol bilden soll als bei allen übrigen Methoden, wurde, wie auch in anderen Fällen, nicht erfüllt [44].

Eine bei der Reduktion möglicherweise gleichzeitig stattfindende Isomerisierung zugunsten des äquatorialen Isomeren wurde durch einen Umlagerungsversuch unter Reduktionsbedingungen berücksichtigt.

Danach dürfte die MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion in Wirklichkeit etwa 60 % trans-cis-ß-Dekalol (75) ergeben.

Das Ergebnis der Reduktion des trans-ß-Dekalons mit Lithiumaluminiumhydrid stimmt mit der Regel gut überein, indem zu 88,7 % $2^c9^c10^t$-Dekalol erhalten wurde.

Sehr stereospezifisch verlief auch die Reduktion mit Natrium und Alkohol. Mit 95,5 % Dekalol (75) fand diese Reduktionsregel eine Bestätigung, wobei praktisch die Gleichgewichtslage der beiden trans-Alkohole mit Natrium erreicht wurde.

MORITANI und Mitarbeiter [45] führten etwa gleichzeitig die Reduktion von trans-ß-Dekalon durch. Mit Platinschwarz bei Gegenwart von Salzsäure +) erhielten die genannten Autoren 74 % trans-ß-Dekalol (53), mit $LiAlH_4$

Anmerkung:
+) Genaue Angaben über das Lösungsmittel fehlen

---

44) W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 616, 46 (1948)

45) I. Moritani, S. Nishida und M. Murakami, J. Amer. chem. Soc. 81, 3420 (1959)

75 % trans-ß-Dekalol (75). Diese Ergebnisse stimmen also grundsätzlich mit den eigenen Versuchen überein.

Reduktionen von Cyclohexanonen

Reduktionsverfahren	Pt-mohr in Eisessig HCL a:e	Al-isopr. a:e	$LiAlH_4$ a:e	Na+Alkoh a:e
1-Methylcyclohexanon-3 [44]	66:34	35:65	6:94	22:78
1-Isopropylcyclohexanon-3 [46]	73:27	24:76	6:94	9:91
trans-ß-Dekalon	88:12	40:60	11:89	4,5:95,5
1-Methylcyclohexanon-2 [44]	93: 7	68:32	31:69	12:88
1-Isopropylcyclohexanon-2 [44]	89:11	86:14	-	22:78
trans-α-Dekalon [37b]	89:11	35:65	20:80	5:95
1-Cyclohexyl-cyclohexanon-2 [44]	90:10	89:11	-	19:81

Die zum Vergleich aufgeführten Ergebnisse der Reduktionen 2- und 3-substituierter Ketone sind also mit den beim trans-ß-Dekalon erzielten vergleichbar. Im Falle der MEERWEIN-PONNDORF-Reduktion widersprechen die 3-substituierten jedoch wie das trans-α-Dekalon der BARTON'schen Regel. Ansonsten unterscheiden sich die Ergebnisse auch im Vergleich mit den bei den 2-substituierten Ketonen gefundenen wenig.

2. Zum sterischen Verlauf der Reduktionen

a) Reduktion mit Natrium und Alkohol

Das Resultat der Reduktion des trans-ß-Dekalons paßt gut zu der von W. HÜCKEL über den Verlauf der Reaktion aufgestellten Theorie [44]. Danach ist anzunehmen, daß der Primärakt in einer Aufnahme von Elektronen durch das zu reduzierende Molekül besteht und der Wasserstoff dann als Proton an das Anion angelagert wird.

---

46) W. Hückel und K. Thiele, Chem. Ber. 94, 96 (1961)

Hat dabei das intermediär entstandene Zwischenprodukt genügend Zeit, die energetisch günstige Lage mit äquatorialer $O^{(-)}$ -Gruppe und axialem Elektronenpaar einzunehmen, so wird die Aufnahme des Protons erst nach weitgehendem Einstellen des Konstellationsgleichgewichtes erfolgen und es entsteht annähernd rein äquatorialer Alkohol.

Für die Stabilität des Zwischenproduktes ist vielleicht auch die Beweglichkeit des Moleküls von Bedeutung. Denn beim relativ starren Dekalingerüst ist der Anteil an e-Isomeren jeweils am größten. Bei den anderen 3-substituierten Cyclohexanen scheint mit der Zunahme der Beweglichkeit der Anteil der e-Form abzunehmen.

b) Katalytische Hydrierung

Für die im allgemeinen zum axialen Alkohol führende Hydrierung mit Platinkatalysatoren in saurem Medium hat bereits G. VAVON eine einleuchtende Hypothese aufgestellt [47]. Diese erklärt zwanglos die Entstehung der cis-Alkohole bei o-substituierten Ketonen, bei denen eine Abschirmung der einen Seite des Carbonyls durch die Alkylgruppe vorliegt.

Eine Bevorzugung der axialen Form ist jedoch bei 1,3-Derivaten nach dieser Hypothese nicht mehr so leicht zu erklären, denn bei ihnen liegt keine so typische Abschirmung der Ketogruppe vor.

J.H. BREWSTER [48] sieht je nachdem, ob die Hydrierung im saurem oder neutralem Medium abläuft, Unterschiede im Hydrierungsvorgang, die auf einer Bildung verschiedener "Oberflächenresonanzhybride" durch die verschiedene Protonenkonzentration beruhen, was letzten Endes einer unterschiedlichen Art der Adsorption an der Katalysatoroberfläche gleich kommt.

---

47) G. Vavon in V. Grignard Traité de chimie organique, Bd. II, S. 874, Masson & Cie, , Paris 1936

48) J.H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. 76, 6361 (1954)

Ein Einfluß der Größe des Alkyls in Nachbarstellung auf den sterischen Verlauf läßt sich hierdurch aber nicht erklären und es sollte in neutraler Lösung stets die Bildung von äquatorialem Alkohol bevorzugt sein.

Die experimentellen Ergebnisse stehen dazu im Widerspruch. So gibt das 1-Cyclohexylcyclohexanon -(2) in neutraler Lösung mit Platindioxyd immerhin noch 70 % cis-Isomeres, das 1-Methyl-cyclohexanon (2) sogar 80 % cis 1-Methylcyclohexanol -(2) [43].

Unter Berücksichtigung neuerer Beobachtungen kann man sich die sterische Lenkung bei der katalytischen Hydrierung von Cyclohexanonen etwa folgendermaßen vorstellen:

aa) Die Bildung axialer Isomerer wird durch Erhöhung der H-Ionenkonzentration günstig beeinflußt. Dies wurde auf eine Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit des hydrierten Produkts vom Katalysator zurückgeführt [49].

bb) An der Katalysatoroberfläche ist stets eine Isomerisierung zum energetisch begünstigten äquatorialen Alkohol möglich, die nach der Desorption jedoch nur noch so langsam stattfinden kann, daß sie normalerweise nicht ins Gewicht fällt.

cc) Bei o-substituierten Ketonen ist der Gehalt an axialem Isomeren größer als bei m- und p-substituierten.

Bei der Hydrierung wird wohl nach der Adsorption am Katalysator zuerst das energiereiche, axiale Isomere bevorzugt gebildet werden. Für den weiteren Verlauf der Reaktion und das Stereoisomerenverhältnis des Reaktionsproduktes dürfte aber die Desorptionsgeschwindigkeit des Hydrierungsproduktes vom Katalysator maßgebend sein. Denn eine nicht genügend rasch erfolgende Desorption führt zwangsläufig zu einer Isomerisierung, die um so mehr äquatorialen Alkohol ergibt, je länger das Hydrierungsprodukt am Katalysator adsorbiert ist, oder mit ihm in Wechsel-

---

49) W. Hückel, Theor. Grundlagen der org. Chemie, 8. Aufl. Bd. 1, S. 535, Bd. 2, S. 780, Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig 1956

wirkung steht. Diese Adsorption am Katalysator dürfte nun nicht nur von der Säurekonzentration, sondern auch von der sterischen Hinderung der C-O-Gruppe abhängen. So wird bei o-substituierten Ketonen die sterische Hinderung der Carbonylgruppe, die bei m-substituierten Derivaten weniger in Erscheinung tritt, sowohl den Umfang der Wechselwirkung mit dem Katalysator wesentlich einschränken, als auch zu einer erhöhten Desorptionsgeschwindigkeit führen, was in beiden Fällen einer Isomerisierung zum äquatorialen Isomeren entgegenwirken müßte.

Bei 3-alkylierten Ketonen wären dann bei schwächerer sterischer Hinderung die Möglichkeiten für eine Wechselwirkung mit dem Katalysator besser und auch die Desorptionsgeschwindigkeit geringer, was zu vermehrter Isomerisierung, d.h. zu einem größeren Anteil an äquatorialem Isomeren führen würde.

In neutralem Medium wirkt bei 2 substituierten Ketonen die sterische Hinderung allein, die ausreicht, um die Desorptionsgeschwindigkeit soweit zu erhöhen, daß die Bildung des axialen Isomeren zumeist noch bevorzugt ist.

Anders ist es bei den nicht gehinderten Cyclohexanonen. Bei diesen scheint in neutralem Medium die Desorption so langsam vor sich zu gehen, daß bereits eine weitgehende Umlagerung stattfindet und sich das Stereoisomerenverhältnis der Gleichgewichtslage nähert.

Hier spielt natürlich auch die Art und die Beschaffenheit des Katalysators eine große Rolle, denn selbst mit Katalysatoren, die in gleicher Weise sorgfältig bereitet wurden, fallen die Ergebnisse unterschiedlich aus. Bislang ist es offensichtlich noch nicht möglich, Katalysatoren mit stets gleicher Oberflächenbeschaffenheit herzustellen. Da die letztere aber ebenso wie die Art des Katalysators für Hydrierungs-, Umlagerungs- und Desorptionsgeschwindigkeit von entscheidendem Einfluß ist und diese drei Geschwindigkeiten durchaus nicht immer im gleichen Verhältnis zueinander zu stehen brauchen, so sind die oft beträchtlichen Unterschiede im Stereoisomerenverhältnis verständlich.

Im sauren Medium macht sich der Einfluß dieser Faktoren wohl nicht so stark bemerkbar, weil hier die höhere Desorptionsgeschwindigkeit fast immer ausreicht, um überwiegend das axiale Isomere zu ergeben, doch trifft dies für Hydrierungen im neutralem Medium nicht zu. In diesem wird selbst bei stark gehinderten Ketonen teilweise Isomerisierung eintreten.

Auch die Hydrierungsgeschwindigkeit läßt keine Rückschlüsse auf den sterischen Verlauf zu [40], wenngleich häufig rascher verlaufende Hydrierungen wegen der höheren Desorptionsgeschwindigkeit mehr vom axialen Isomeren liefern. Weiterhin kann, wie besonders MAUCHER [50] zeigen konnte, auch die Temperatur für den sterischen Verlauf eine sehr wesentliche Rolle spielen. Über den Temperatureinfluß weiß man jedoch bisher sehr wenig [51]

Vorläufig lassen sich daher nur schwer wirklich sichere Aussagen über den sterischen Verlauf von Hydrierungen - besonders in neutralem Medium - machen. Weitere Hydrierungen mehrerer gehinderter und ungehinderter Cyclohexanone mit einem aus der gleichen Darstellung stammenden Katalysator müßten hier Klarheit schaffen.

Abschließend ist zu vermerken, daß der Regel 1b von BARTON, obgleich sie gut zu erklären ist, keine allgemeine Bedeutung zukommt [52], zumal für Hydrierungen bei höheren Temperaturen ihre Gültigkeit sehr fraglich ist.

c) Reduktion mit Aluminiumisopropylat

Die bei der Reduktion mit Aluminiumisopropylat beobachtete sterische Lenkung läßt sich durch die von JACKMAN, MACBETH und MILLS [53] aufgestellte Hypothese erklären, die für den Reaktionsverlauf einen

---

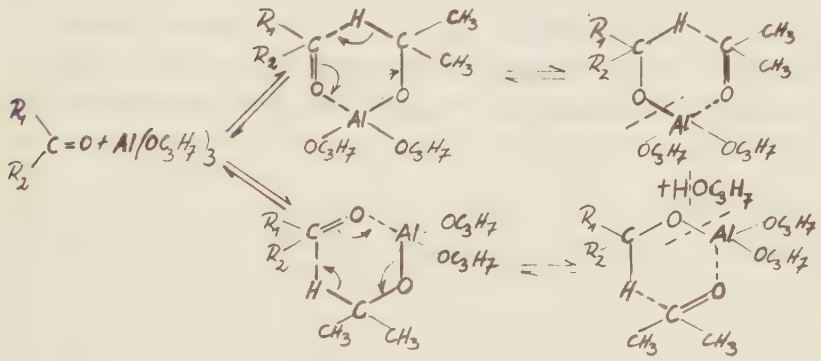
50) D. Maucher, Diss. Uni. Tübingen 1960, S. 8

51) vgl. auch Zit. 6, S. 778 und R. J. Wicker, J. chem. Soc. [London] 2165 (1956)

52) K. D. Thomas, Diss. Uni. Tübingen 1961, S. 23

53) L. M. Jackman, A. K. Macbeth und J. A. Mills, J. chem. Soc. [London] (1949), 2643

cyclischen Zwischenzustand annehmen. Dabei werden den sterischen Einflüssen ähnliche Faktoren wie bei der katalytischen Hydrierung zugesprochen, d.h., der Wasserstoff wird auf der weniger behinderten Seite angelagert und es entsteht der instabilere Alkohol.



Doch sind hier außerdem Unterschiede in der Komplexbildung möglich, die für 1,2 und 1,3 substituierten Cyclohexanole wiederum nicht gleich sind. Denn bei den 1,3-Derivaten scheint im Gegensatz zur BARTON'schen Regel der äquatoriale Alkohol stets zu überwiegen.

d) Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Das Lithiumaluminiumhydrid gilt nur mit Vorbehalt als stereospezifisches Reagenz [44]. In den Fällen, in denen es jedoch eine sterische Selektivität besitzt, muß im Sinne der "steric approach control" [54] der Annäherungsweg zum Carbonyl für das Reduktionsmittel $ALH_4^{(-)}$ - weitgehend vorgezeichnet sein. Für die Ketonreduktion mit $LiAlH_4$ ist anzunehmen,

---

54) W.G.Dauben, G.J.Fonken und D.S.Noyce, J.Amer. chem. Soc. 78, 2579 (1956)

daß das AlH_4-Anion von der am wenigsten gehinderten Seite an die Carbonylgruppe herankommt, ein Hydridion auf das Kohlenstoffatom der mehr oder weniger polarisierten Carbonylgruppe überträgt und der ALH_3-Rest von dem gebildeten Alkoholatanion gebunden wird [55].

Das Hydrid-Ion wird nun im Falle des trans-ß-Dekalons durch die benachbarten axialen Wasserstoffatome auf der einen Seite des Moleküls behindert, so daß die Anlagerung von der unbehinderten Seite in die Axialstellung erfolgt und daher überwiegend der äquatoriale Alkohol entsteht [56]. Der sterische Verlauf der Reduktion entspricht also dem an anderen Cyclohexanonen ohne Nachbarsubstituenten beobachteten.

III. Gleichgewichtseinstellung der trans-ß-Dekalole

1. Einleitung

Über die Energiedifferenzen zwischen axialem und äquatorialem Hydroxyl bei Cyclohexanolen ist bisher kaum etwas bekannt. Nur in sehr wenigen Fällen wurden die Verbrennungswärmen - jedoch mit nicht ganz befriedigenden Ergebnissen - bestimmt. Diese wurden dann zu den auf verschiedene Weise erreichten Gleichgewichtslagen in Beziehung gesetzt.

Dies war unter anderem bei den 2-Methylcyclohexanolen der Fall. Hier ist die Verbrennungswärme des (axialen) cis-Alkohols größer als die des trans-Isomeren [43]. Das Gleichgewicht liegt dementsprechend auf der

---

55) V. M. Mičović und M. Lj. Mihailović, Lithiumaluminiumhydrid in organ. chemistry, Serbian. Acad. of Sciences Monogr., Belgrad 1955

56) weitere Ausführungen siehe K. D. Thomas [54], Diss. Uni. Tübingen 1961, S. 19

Seite des trans-2-Methylcyclohexanols [57]. Da ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Sechsring-Alkoholen festgestellt worden sind, hat man geschlossen, daß Isomere mit axialer Lage des Hydroxyls energiereicher seien als ihre Isomeren mit äquatorialer Hydroxylgruppe.

Für die beiden stereoisomeren trans-ß-Dekalole sind die Verbrennungswärmen ebenfalls bekannt [43]. Das axiale Isomere soll aber danach etwas energieärmer sein als das äquatoriale, doch ist der Unterschied der Verbrennungswärmen so gering, daß er bereits innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegt. Ein näherer Einblick in die Stabilitätsverhältnisse sollte daher hier durch Gleichgewichtseinstellungen zu erhalten sein, wenngleich auch diese keine absolut sicheren Aussagen gestatten [58].

Da man weiß, daß die Gleichgewichtslage sehr von den Reaktions-Bedingungen abhängt, d.h. recht unterschiedlich sein kann, war es wünschenswert, beim trans-ß-Dekalol Umlagerungen unter ganz verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Denn wegen der relativen Starrheit des Dekalingerüstes waren die an beweglicheren Systemen anhand einiger Beispiele gewonnenen Vorstellungen nicht ohne weiteres auf Dekalole übertragbar.

Es sollten daher Umlagerungen über das Natriumalkoholat in Paraffin, mit Aluminiumisopropylat in Isopropanol und mit Hydrierungskatalysatoren in polarem und unpolarem Lösungsmittel vorgenommen werden.

2. Durchführung und Ergebnisse der Umlagerungen

Bei den Umlagerungen mit Natrium in Paraffin ist die Natriummenge von entscheidender Bedeutung für die Gleichgewichtslage [41), 59]. Es wurde

---

57) W. Hückel und A. Hubele, Liebigs Ann. Chem. 613, 27 (1958) fast ebenso R. Cornubert, M. Lafont-Lemoine und K. Nadjme-Abadi, C.R. hebd. Séances, Acad. Sci. 237, 469, (1953)

58) W. Hückel, Theor. Grundlagen d. organ. Chemie, Bd. II, 7. Aufl. S. 19 ff ; Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1953

59) W. Masschelein, pers. Mitteilungen an W. Hückel

deshalb mit einem großen Überschuß von Natrium gearbeitet, um eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Die zur Umlagerung nötigen geringen Mengen von Dekalon entstanden im Reaktionsgemisch während der Umlagerung trotz der Stickstoffatomosphäre. Dagegen mußte bei der Aluminiumisopropylatumlagerung wegen der Flüchtigkeit des Acetons durch dessen regelmäßige Zugabe für einen stets ausreichenden Ketongehalt gesorgt werden.

Die Umlagerungen mit Hydrierungskatalysatoren wurden unter geringem Wasserstoffüberdruck vorgenommen.

Es ergaben sich folgende Gleichgewichtslagen, die von beiden Seiten aus in sehr guter Übereinstimmung erreicht wurden:

Medium	Temperatur	a : e
Natrium in Paraffin	200°	3:97
Aluminiumisopropylat	115°	21:79
Nickel in Methanol	180°	31,5:68,5
Nickel in Cyclohexan	180°	31,5:68,5
Kupferchromit in Methanol	180°	32:68 +)

+) Hieraus errechnet sich ein Unterschied in den freien Energien (ΔF) von 0,6 Kcal./Mol.

Bei den Umlagerungen über die Alkoholate waren keine außergewöhnlichen Reaktionsprodukte festzustellen. Wie üblich entstanden einige Prozent Keton.

Diese waren aber auch bei den Isomerisierungen mit Hydrierungskatalysatoren trotz der Wasserstoffatmosphäre gebildet worden, was auch hier als Beweis der Dehydrierung gewertet werden kann. Die in mehr oder weniger großem Umfang, jedoch maximal zu 10 % eingetretene Umlagerung in die cis-Dekalinreihe ist unter den angewandten Bedingungen nicht verwunderlich. Da diese hier nicht interessierte und auch die Zusammensetzung des cis-Dekalolanteils mit den derzeitigen Mitteln nur schwer zu bestimmen war, wurde auf die endgültige Einstellung des Gleichgewichtes der cis: trans-Dekalinreihe verzichtet.

Die Gleichgewichtslagen stimmten sehr gut mit den unter den jeweiligen Bedingungen an anderen Cyclohexanolen erzielten überein. Dies trifft besonders für die Isopropylatumlagerung zu [46), 60)]. Bei der Isomerisierung mit Natrium in Paraffin war der Anteil an axialem Isomeren zwar auffallend gering, er war aber trotzdem mit anderen Werten sehr gut vergleichbar. Eine bemerkenswert große Menge an axialem Isomeren wurde auch bei den Umlagerungen anderer Cyclohexanole mit Hydrierungskatalysatoren beobachtet, die praktisch genau das gleiche Ergebnis wie die eigenen Versuche zeigten [60)].

Der große Unterschied in den Gleichgewichtslagen tritt also nicht nur bei den trans-ß-Dekalolen auf, sondern er scheint die Regel zu sein und ist demnach auf die Verschiedenheit im Reaktionsverlauf zurückzuführen. Auf letzteren soll noch kurz eingegangen werden.

3. Zum Verlauf der Umlagerungen

Bei der wechselseitigen Umlagerung stereoisomerer Alkohole ineinander muß ein Zwischenzustand durchlaufen werden, in dem sich die Unterschiede der beiden Stereoisomeren ausgleichen, woraus sich dann das unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabilste Gleichgewicht einstellen kann. Das Wasserstoffatom, das an das C-Atom gebunden ist, welches die Hydroxylgruppe trägt, wird im Verlauf der Umlagerung erst entfernt und dann wieder an das gleiche Kohlenstoffatom angelagert. Die Unterschiede im Reaktionsverlauf und damit in den Geschwindigkeiten von Dehydrierung und Hydrierung verursachen die verschiedene Lage der Gleichgewichte, die aber wohl immer auf der Seite der energetisch begünstigteren Isomeren liegen.

Bei der Isomerisierung mit Natrium wird durch die Alkoholatbildung eine negative Ladung am Sauerstoff erzeugt, wodurch die Abspaltung des zwei-

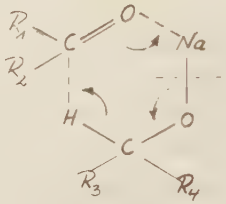
---

60) W. Masschelein; Etudes conformatielles de quelq. Alcoylcyclohexanols, Uni. Brüssel (1960-1961)

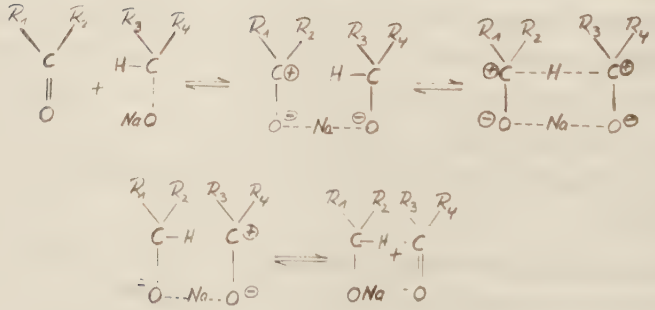
ten Wasserstoffs als Hydridion erleichtert wird. Das gleichzeitig in geringer Menge gebildete Keton übernimmt dann die Rolle eines Redoxkatalysators, das den Wasserstoff aufnimmt und wieder abgibt. Im Alkoholatmolekül sind nun die innermolekularen Kräfte ganz anders als im freien Alkohol. Daher kann man sich vorstellen, daß der Verlauf von Dehydrierung und Hydrierung anders ist, wenn statt des Alkoholates der freie Alkohol umgelagert wird. Verschiedene Beobachtungen, die beim Vermindern der Natriummenge bei Na-Alkoholatumlagerungen gemacht wurden [41), 59)], können in dieser Richtung gedeutet werden. (Es liegt dann um so mehr axialer Alkohol im Gleichgewicht vor, je weniger Natrium verwendet wird.)

Genauere Vorstellung über den Mechanismus der Reaktion, der vielleicht über eine Art cyclischer Stufe verläuft [61)], scheint man jedoch noch nicht zu haben.

a)



b)



---

61) W. von E. Doering und T. C. Aschner; J. Amer. chem. Soc. 75, 393 (1953)

Möglicherweise spielt beim freien Alkohol die Zugänglichkeit des Wasserstoffes, der hier wesentlich schwerer ablösbar sein wird, für den zeitlichen Verlauf keine so große Rolle mehr, während sie beim Alkoholat von entscheidender Bedeutung sein wird. Hier sei an die Oxydationen mit Chromsäure erinnert, wo auch zunächst eine Aktivierung durch Bildung eines Chomsäureesters erfolgt, und die Unterschiede in den Oxydationsgeschwindigkeiten beträchtlich sind.

Im Gegensatz hierzu erscheint der Verlauf der Aluminiumisopropylat-Umlagerung besser verständlich. Nach JACKMAN, MACBETH und MILLS[53] ist für diese Reaktion ein cyclischer Zwischenzustandim Aluminiumkomplex wie bei den Reaktionen nach MEERWEIN-PONNDORF und nach OPPENAUER anzunehmen, über den sich das Gleichgewicht einzustellen vermag (vgl. Abb. S. 31). Wahrscheinlich ist dabei die etwas vermehrte Bildung von axialem Isomeren darauf zurückzuführen, daß die im Al-Komplex am Sauerstoff induzierte negative Ladung geringer ist, als im Natriumalkoholat[+], d.h., daß sich die Stabilitätsverhältnisse an einem im Komplex gebundenen Molekül - und damit der Reaktionsverlauf - sowohl von denen am Alkoholatmolekül, als auch von denen am freien Alkohol unterscheiden.

Von besonderer Bedeutung scheinen nun die Stabilitätsverhältnisse am freien Alkohol selbst für die Umlagerungen an Hydrierungskatalysatoren zu sein. Zwar weiß man noch längst nicht alles über den Vorgang der Hydrierung und somit noch weniger über den der Dehydrierung, der bei den Isomerisierungen eine wesentliche Rolle spielt, aber die Ergebnisse erscheinen als recht eindeutig. Denn die trotz der Verwendung von verschiedenen Katalysatoren mit unterschiedlicher Oberfläche sowie von polaren und unpolaren Lösungsmitteln unveränderte Gleichgewichtslage läßt vermuten, daß all diese Faktoren keinen wesentlichen Einfluß haben und diese nur durch die Verhältnisse am Alkoholmolekül selbst bestimmt

---

Anmerkung:

+) So ist das Natrium im Natriumalkoholat als heteropolar, das Aluminium im Aluminiumalkoholat wohl mehr als homöopolar gebunden anzusehen.

wird. Der dabei gebildete beträchtliche Anteil an axialem Isomeren läßt auch hier den Schluß zu, daß beim freien Alkohol die Ablösung des axialen Wasserstoffes bei der Dehydrierung nicht sehr viel ungünstiger als die des äquatorialständigen ist.

Zusammenfassend kann man daher sagen, daß für die Gleichgewichtslage vor allem die Ladung am Sauerstoff von entscheidender Bedeutung zu sein scheint, die durch ihren Einfluß auf den am gleichen C-Atom gebundenen Wasserstoff den Verlauf der Reaktion bestimmt.

4. Gleichgewicht und Stabilität

Man ist nun geneigt, die aus der Gleichgewichtslage errechneten freien Energien unter Vernachlässigung des Entropiegliedes den Energiegehalten (Enthalpien) der Moleküle gleichzusetzen, was wohl mindestens qualitativ in vielen Fällen erlaubt sein dürfte. Bei Alkoholen sind aber vorläufig sichere Schlüsse noch nicht möglich, und es müßte erst durch eine größere Zahl exakt bestimmter Verbrennungswärmen das Beobachtungsmaterial vermehrt werden.

Ein wesentlicher Einfluß des Entropiegliedes erscheint nämlich als nicht ausgeschlossen, wenn man die Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung betrachtet. Die beiden stereoisomeren Alkohole setzen sich ja mit dem intermediär gebildeten Dehydrierungsprodukt entsprechend dem Verhältnis Dehydrierungs- : Hydrierungsgeschwindigkeit ins Gleichgewicht. Sicherlich sind die Absolutwerte dieser Geschwindigkeiten normalerweise für die axialen Isomeren größer als für die äquatorialen; sie spielen aber für die Lage des Gleichgewichtes Alkonol $\rightleftharpoons$ Dehydrierungsprodukt + H_2 keine Rolle. Wenn in diesem z. B. doppelt so viel an äquatorialem wie axialem Isomeren vorhanden ist, so besagt das lediglich, daß ersteres im Verhältnis langsamer dehydriert wird als letzteres. Hierfür können, wie aber bereits angedeutet wurde, sehr wohl sterische Faktoren

mit maßgebend sein, welche dann in das Entropieglied eingehen [62]. Somit kann man zur Zeit noch nicht mit völliger Sicherheit sagen, daß beim Fehlen eines Nachbarsubstituenten der stereoisomere Alkohol mit axialem Hydroxyl der energiereichere ist.

Abschätzungen innermolekularer Kraftwirkungen zwischen axialständigem Sauerstoff und den zu ihm 1,3-ständigen axialen Wasserstoffatomen erscheinen vorläufig noch als unsicher.

Welches Stereoisomere sich nun auch immer als das energiereichere herausstellen mag, die Differenz der Energiegehalte wird sicherlich nicht weit vom Werte $\Delta H = O$ abweichen.

(Dies wäre z. B. aus der Konstellationsanalyse des Cyclohexanols zu folgern. Dieses besteht aus annähernd so viel axialem (über 40 %) wie äquatorialem (ca. 60 %) Konstellationsisomeren [28]. Man könnte wohl auch daraus eine energetische Begünstigung der äquatorialen Konstellation für das Hydroxyl ableiten, doch erscheint diese als nicht sehr ausgeprägt).

---

62) W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie j Bd. II, 8. Auflage, S. 777 f, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1957

ebendort S. 781:
"Es brauchen aber auch Isomerisationen nicht immer im Sinne positiver Wärmetönung zu verlaufen und auch für sie muß das Berthelot'sche Prinzip nicht immer Geltung haben".

IV. Basische Hydrolyse von Carbonsäureestern

Wegen der Bedeutung der beiden trans-ß-Dekalole für konstellationsanalytische Betrachtungen erschien es als wünschenswert, die früheren Ergebnisse, die mit einfacheren Methoden erhalten wurden, nochmals zu überprüfen [1].

Außerdem war festzustellen, ob sich die für beide Stereoisomeren erhaltenen Konstanten beim Übergang von wässriger zu wässrig-alkoholischer Lauge um den gleichen Faktor ändern. VAVON [63] hatte hierbei Unterschiede feststellen können.

Die Ergebnisse der Hydrolysen der sauren Bernsteinsäureester der beiden trans-ß-Dekalole bestätigten die früheren Werte, die sich auch nicht änderten, wenn statt der Natronlauge Kalilauge verwendet wurde. In der weniger polaren wässrig-alkoholischen Lösung verlief die Reaktion etwa zehnmal so langsam, doch war das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Stereoisomeren so wenig von dem in wässriger Lösung verschieden, daß hierüber keine Aussagen gemacht werden können.

Medium	K trans-cis	K trans-trans	$\frac{K\ trans\text{-}cis}{K\ trans\text{-}trans}$
KOH / Wasser	1,162	0,135	8,6
NaOH / Wasser	1,155 (1,22[1])	0,136 (0,153[1])	8,5
NaOH / 75 Gew.% Alkoh.	0,130	0,0127	10,2
$\frac{NaOH\ /\ Wasser}{NaOH\ /\ 75\%\ Alkohol}$	8,9	10,6	-

Tabelle:

Die Hydrolysegeschwindigkeiten K ($\frac{1}{Mol. min}$) der sauren Succinate der trans-ß-Dekalole bei 40°.

---

63) G. Vavon in V. Grignard, Traité de chimie organique, Bd. II, S. 934, Masson & Cie., Paris (1936)

Die nunmehr bestätigten Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten des trans-cis- und des trans-trans-ß-Dekalols sind, wie man heute weiß, auf die verschiedene Zugänglichkeit der Estergruppe für das hydrolysierende Agens in Äquatorial- und Axialstellung zurückzuführen. Dass eine Carbonsäureesterverseifung um so langsamer verläuft, je mehr die Estergruppe sterisch gehindert ist, war längst bekannt. Somit ließen sich die Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester 2-substituierter Cyclohexanole von jeher gut erklären, die der 3- und 4-substituierten aber erst seit dem Bestehen der Konstellationslehre.

Die im Vergleich zur äquatorialen langsamere Hydrolysegeschwindigkeit der axialen Estergruppe ist auf die von den 1,3-ständigen axialen H-Atomen ausgehende sterische Hinderung zurückzuführen [64]. Diese Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten hat man zur Konstellationsanalyse auszunutzen versucht [65], was aber aus den oben angeführten Gründen (S.15) zu keinen zuverlässigen Werten führen kann.

Dennoch sind sowohl allgemeine Rückschlüsse auf die sterischen Verhältnisse an einem Molekül, als auch gewisse Anhaltspunkte für die Konstellation bei den Carbonsäureesterhydrolysen zu erhalten. Sie können somit eine wertvolle Hilfe bei der Konstellationsanalyse darstellen.

Zum Vergleich mit den Verseifungsgeschwindigkeiten der trans-ß-Dekalylsuccinate sollen noch die Konstanten einiger anderer stereoisomerer Ester mit herangezogen werden:

Saures Succinat des:	e	a
Cyclohexanols [8]	0,991	
cis-trans-ß-Dekalols [1]	0,704	
cis-cis-ß-Dekalols [1]	1,16	
trans-ß-Dekalols	1,16	0,136
3-Methylcyclohexanols [8]	1,18	0,277

---

64) R. Cornubert, D. Capon und M. Claudon, Bull. Soc. chim. France (1956) 918

65) E. L. Eliel, Experientia 9, 91 (1953)

(Über die Konstellation des zugehörigen Alkohols weiß man hier durch IR-Spektroskopie schon relativ gut Bescheid.)

Die Verseifungsgeschwindigkeiten der sauren Succinate des trans-cis- und des cis-cis-ß-Dekalols sowie des cis-3-Methylcyclohexanols sind praktisch gleich groß. Dies ist verständlich, denn diese drei Verbindungen sollten als äquatoriale Ester bei der Verseifung auch gleich gut zugänglich sein. Ihre axialen Stereoisomeren hydrolysieren im Vergleich dazu wesentlich langsamer. Die bei weitem geringste Verseifungsgeschwindigkeit besitzt dabei das Succinat des trans-trans-ß-Dekalols. Das trans-3-Methylcyclohexylsuccinat verseift diesem gegenüber etwa doppelt so rasch. Darin kommt deutlich die größere Beweglichkeit des Ringsystems des letzteren im Vergleich zum starren Dekalingerüst zum Ausdruck, auf Grund dessen sich beim Methylcyclohexanderivat leichter eine für die Verseifung günstigere Konstellation einzustellen vermag.

Im Gegensatz zu den äquatorialen Estern, bei denen die Hydrolyse sicher nur in der äquatorialen Konstellation abläuft, weiß man bei ihrem axialen Stereoisomeren aber nicht, ob die Verseifung in der axialen oder aber in einer anderen Konstellation vor sich geht.

Beim Cyclohexanol, bei dem man nach dem I. R. -Spektrum einen wesentlich größeren Anteil an axialem Konstellationsisomeren errechnen kann als aus der Hydrolyse der Succinate, ist mit einem weitgehenden Umklappen in die leichter verseifbare äquatoriale Konstellation während der Reaktion zu rechnen, wenngleich man hier einschränkend bemerken muß, daß das Konstellationsgleichgewicht des Esters, das man nicht kennt, nicht dem des Alkohols zu gleichen braucht. Man kann allerdings vermuten, daß die Ester dieselbe Konstellation wie die Alkohole besitzen, denn aus der Hydrolyse des cis-trans-ß-Dekalylsuccinates kann auf einen Anteil an axialem Isomeren geschlossen werden, der etwa dem im freien Cyclohexanol entspricht.

Wäre für den Ester die äquatoriale Konstellation günstiger als für den freien Alkohol, so sollte die Konstante des trans-trans-ß-Dekalylsuccinates näher bei der der äquatorialen Ester liegen. Daß nun das Cyclo-

hexylsuccinat rascher hydrolysiert als das des cis-trans-ß-Dekalols, ließe sich damit erklären, daß der Cyclohexanolester ohne Schwierigkeit umklappen kann, während beim cis-trans-ß-Dekalylester der zweite Ring, der ja dann auch seine Konstellation ändern müßte, diese Bewegung hemmt.

V. Die Solvolyse der ß-Dekalyltosylate

1. Einleitung

Eine größere Zahl von Arbeiten W. HÜCKELS befaßt sich mit der Bildung und dem Weiterreagieren von Carbenium-Kationen, wie sie im Verlauf von Solvolysereaktionen auftreten [8), 66)]. Für diese erscheinen die im Gegensatz zu Carbonsäureestern an der Kohlenstoff-Tosyl-Sauerstoffbindung aufspaltenden p-Toluolsulfonsäureester als besonders geeignet, weil sie sich aus den entsprechenden Alkoholen leicht in sterisch reiner Form darstellen lassen.

Aus den Solvolysegeschwindigkeiten können gewisse Rückschlüsse auf die räumlichen Verhältnisse an einem Molekül gezogen werden, während die Untersuchung der Reaktionsprodukte Einblick in die Stabilisierungsweisen der bei Solvolysereaktionen gebildeten Carbeniumionen gibt. Insbesonders werden dabei Abspaltungs-, Substitutions- und Umlagerungsreaktionen beobachtet, aus denen Aufschluß sowohl über den Verlauf der Solvolyse, als auch den Bau des reagierenden Moleküls erhalten werden kann.

Zur Konstellationsanalyse ist auch diese Reaktion nicht brauchbar [8)]

---

66) W. Hückel und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 645, 115 (1961)

2. Kinetische Messungen

Ergebnisse der kinetischen Messungen:

ß-Dekalole	K_{40}	K_{50}	K_{60}	K_{70}	$q_{60/50}$	Oktalin
trans-trans	0,675	2,5	8,4	-	25,8 kcal	76 %
trans-cis	-	0,55	1,97	6,67	27,1 kcal	40 %
cis-trans	-	2,12	7,12	22,6	25,8 kcal	63,5 %
cis-cis	-	2,9 [37a]	10,4	-	26,1 kcal	63 %
Cyclohexanol	-	1,38	-	-	-	-

Die Werte stellen die Äthanolysegeschwindigkeiten der vier stereoisomeren ß-Dekalole dar. Die Dimension der Konstanten erster Ordnung ist: $K = 10^{6} \cdot sec^{-1}$. Da für die Aktivierungsenergien jeweils zwei übereinstimmende Werte vorliegen, wurden nur die vergleichbaren $q_{60/50}$ angeführt. Die Fehlergrenze ist hier mit $\pm$ 1 kcal anzunehmen [40]. Für das cis-cis-ß-Dekalyltosylat wurde nur eine Meßreihe durchgeführt, da diese die Ergebnisse Rashingkars [37a] bestätigte. Beim trans-cis- und beim cis-trans-Tosylat war dies nicht der Fall.

Auffallend ist die geringe Differenz in den Aktivierungsenergien der beiden trans-ß-Dekalyltosylate. Während das äquatoriale Isomere einen normalen Wert zeigt, liegt dieser für das axiale auffallend hoch. Die große Fehlergrenze läßt hier aber keine weiteren Aussagen zu.

Das Übereinstimmen der Aktivierungsenergien der beiden cis-ß-Dekalyltosylate untereinander und mit dem Cyclohexyltosylat ist wegen der Beweglichkeit der Ringsysteme verständlich.

Die Solvolysegeschwindigkeiten der trans-ß-Dekalyltosylate sind mit denen anderer 3- und 4-alkylierter Cyclohexyltosylate vergleichbar:

Axiale Tosylate	$K_{50} 10^6$. sec^{-1}	Äquatoriale Toxylate	$K_{50} 10^7$. sec^{-1}
trans-3-Methyl [8]	2,24	trans-cis-ß-Dekalyl	5,52
trans-trans-ß-Dekalyl	2,5	cis-3-Methyl [8]	6,05
trans-3-Isopropyl [46]	2,83	cis-3-Isopropyl [46]	7,18
cis-4-Isopropyl [67]	3,32	trans-4-Isopropyl [67]	8,87
trans-3-tert-Butyl [46]	3,62	cis-3-tert-Butyl [46]	9,75
cis-4-tert-Butyl [3]	4,18	trans-4-tert-Butyl [3]	10,7

Die Solvolysegeschwindigkeiten axialer Toluolsulfonsäureester ist im Gegensatz zur Verseifungsgeschwindigkeit der Carbonsäureester größer als die der entsprechenden äquatorialen Isomeren, da die Axialstellung die Solvatation begünstigt.

Aus der Übersicht ist außerdem eine Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeiten in der Reihenfolge: Methyl-, Isopropyl-, t-Butyl- zu erkennen, wobei die 4-Verbindungen schneller reagieren als die 3-Verbindungen. Die Geschwindigkeiten erhöhen sich recht gleichmäßig in beiden Reihen. Die Ursache hierfür ist noch nicht sicher zu erkennen, doch beweist dies eindeutig, daß aus den Absolutwerten von Solvolysegeschwindigkeiten keine Schlüsse gezogen werden können.

Die Solvolysegeschwindigkeiten der trans-ß-Dekalole unterscheiden sich kaum von denen der entsprechenden 3-Methylcyclohexanole. Der Einfluß der Substituenten wird also hier gleich groß sein. Vielleicht läßt sich das etwas raschere Reagieren des trans-trans-ß-Dekalols damit erklären, daß hier der Tosylrest mehr in die Axialstellung gezwungen ist als der des trans-3-Methylcyclohexanols. Beim äquatorialen trans-Dekalyltosylat ist durch die Starrheit des Ringsystems die Einstellung in die für die Solvolyse günstige Stellung etwas mehr erschwert als beim 3-Methylcyclohexyltosylat, weshalb es etwas langsamer solvolysiert.

---

67) W. Hückel und R. Bross, Liebigs Ann. Chem. (im Druck) vgl. auch R. Bross, Dissertation Uni. Tübingen 1963

Da nach den I. R. -spektroskopischen Untersuchungen die konstellative Einheitlichkeit des trans-trans-ß-Dekalols in Frage gestellt ist, (das gleiche gilt auch für das axiale 3-Methylcyclohexanol, die Standardsubstanz CORNUBERTS [68]), muß man von der Vorstellung eines ausschließlich starren trans-Dekalingerüstes abgehen und kommt so zu der von HÜCKEL diskutierten Form [37a], in der sich das Hydroxyl in einer "quasi-äquatorialen" Lage (ohne sterische Hinderung) befindet. Aus der Solvolysegeschwindigkeit ergibt sich jedoch kein Anhaltspunkt dafür, wenngleich das Hineinspielen einer "quasi-äquatorialen" Konstellation trotzdem als möglich erscheint; denn diese vermag sehr rasch in eine für die Solvolyse günstige Konstellation überzugehen. Keine Veranlassung besteht dagegen, die konstellative Einheitlichkeit des trans-cis-ß-Dekalols anzuzweifeln.

Schwieriger ist das Verhalten der cis-ß-Dekalole zu deuten. Das cis-cis-Tosylat reagiert sogar noch etwas schneller als das trans-trans-ß-Dekalyltosylat; also nicht, wie es für eine äquatoriale Verbindung, die es nach dem I. R. -Spektrum und der Carbonesterverseifung sein sollte, zu erwarten war. Auch der cis-trans-Toluolsulfonsäureester solvolysiert im Vergleich dazu etwas langsamer. Man könnte diese erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit darauf zurückführen, daß der Tosylrest beim Umklappen des Moleküls in die für die Solvolyse günstige Axialstellung in das Innere des kugelförmigen cis-Dekalingerüstes gelangen würde und sich dort mit den Wasserstoffatomen der anderen Ringhälfte stört. Andererseits mag aber auch der höhere Energiegehalt des cis-Dekalingerüstes die Ursache für die Beschleunigung der Solvolyse sein, was gleichzeitig die hohe Reaktionsgeschwindigkeit beim cis-trans-Tosylat erklären würde. An sich sollte das letztere, das in seinem Konstellationsgleichgewicht dem Cyclohexanol ähnlich sein könnte, ungefähr so schnell wie dessen Tosylat reagieren; denn beim cis-trans-Tosylat ist die Tosylgruppe weder in der äquatorialen, noch in der axialen Lage, wo sie aus der Oberfläche des Ringsystems herausragt, behindert. Man hätte sogar vermuten

---

68) D. Capon, R. Cornubert, Y. Fagnoni und G. Ivanowsky, Bull. Soc. Chim. France 240 (1961)

können, daß das cis-trans-Tosylat noch langsamer solvolysiert wird, da in der Axialstellung die Rückseite der C-Tosyl-Bindung durch den zweiten Ring etwas abgeschirmt ist, doch reagiert das cis-trans-Tosylat fast so rasch wie das axiale trans-trans-Tosylat.

Daß sich aus der Solvolysegeschwindigkeit des Cyclohexyltosylats im Vergleich zu den 3-Methylcyclohexyltosylaten ungefähr das gleiche Konstellationsgleichgewicht errechnet wie aus den IR-Spektren, könnte bedeuten, daß ein Methyl als 3-ständiger Substituent am Cyclohexan im Vergleich zum nicht substituierten Cyclohexan noch zu keiner Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit führt.

3. Präparative Solvolyse

Die präparativen Ansätze dienen im allgemeinen dazu, Menge und Art der gebildeten Kohlenwasserstoffe, die WALDEN'sche Umkehrung im Substitutionsprodukt sowie unter Umständen eingetretene Umlagerungen zu untersuchen. Sie werden normalerweise in Methanol durchgeführt, weil erstens die Solvolysegeschwindigkeit hier am größten ist, zweitens die bei Sechsringtosylaten ohnehin geringe Substitution noch am meisten begünstigt wird, und drittens die als Reaktionsprodukt zu erwartenden Methyläther leichter als andere Äther darstellbar sind. Die Kohlenwasserstoffmenge konnte allerdings im Falle der trans-ß-Dekalole schon bei den kinetischen Messungen ermittelt werden, da bei den entstehenden Oktalinen keine Sekundärreaktionen zu befürchten waren [40]. Dennoch erscheinen bei den zur Neutralisation der entstehenden Toluolsulfonsäure unter Calciumcarbonatzusatz durchgeführten Solvolysegroßansätzen die Ergebnisse als sicherer.

Zu den präparativen Solvolysen wurden nun die Tosylate der beiden trans-ß-Dekalole eingesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden qualitativ und quantitativ durch Gaschromatographie sowie qualitativ durch IR-Spektroskopie

analysiert. Zum Vergleich wurde die Oktalinbildung bei der Isopropylatspaltung des trans-irans-ß-Dekalyltosylates untersucht.

Die als Reaktionsprodukte zu erwartenden Oktaline und Methyläther wurden präparativ dargestellt.

Ergebnisse der Großansätze

Tosylat	Oktalin	$\Delta_{1,2}:\Delta_{2,3}$	Äther	Erh.: Umk.
trans-cis.	42 %	29 : 71	58 %	<1 :>99
trans-trans	76,5 %	32,7 : 67,3	23,5 %	ca.2 : ca. 98
trans-trans +)	85 %	25,4 : 74,6	ca.15 %	-

+) Isopropylatspaltung

Bei der Oktalinbildung war also stets die des $\Delta_{2,3}$- mit etwa 70 % gegenüber dem $\Delta_{1,2}$ Cycloolefin begünstigt. Anhaltspunkte für das Vorhandensein anderer Kohlenwasserstoffe ergaben sich weder aus den Gaschromatogrammen noch aus den IR-Spektren.

In den Ätherfraktionen war bei beiden Isomeren praktisch vollständige WALDEN'sche Umkehrung zu beobachten. Eine Wasserstoffwanderung war nur in sehr geringem Umfang festzustellen, indem eine Spur von trans-Dekalylmethyläther-(9) gaschromatographisch nachweisbar war. Dessen Anteil am Reaktionsprodukt war jedoch zu gering, um sichere Aussagen machen zu können.

Die Unterschiede der beiden Stereoisomeren im Äther : Cycloolefinverhältnis sind typisch. Sie treten auch bei anderen axialen und äquatorialen Cyclohexyltosylaten auf.

Bei der Isopropylatspaltung war die Bildung des $\Delta_{2,3}$-Oktalins um ein geringes mehr bevorzugt als bei der Solvolyse. Das Entstehen von Isopropyläther war dagegen bei Sechsringtosylaten bisher nur einmal beobachtet worden [69].

---

69) H. Sowa in W. Hückel, W. Tappe und G. Legutke, Liebigs Ann. Chemie 543, 191 (1940) dort S. 228

(Bei der Isopropylat-Spaltung des trans-cis-ß-Dekalyltosylates wurde praktisch das gleiche Oktalin-Verhältnis erhalten [70]).

4. Zum Verlauf der Solvolysereaktion

Von der Tosylatsolvolyse macht man sich heute folgende Vorstellung [40]:

Die Polarität der Kohlenstoff-Tosylrest Bindung (C-Tos-Bindung) wird durch die solvatisierende Wirkung des Lösungsmittels weiter verstärkt. Dadurch wird sie die instabilste Bindung im Molekül.

Nach W. HÜCKEL [71] ist für das Zustandekommen der Solvolyse ein Angriff des Lösungsmittels sowohl auf der Vorderseite - an der Tosylgruppe - als auch an der dieser entgegengesetzten Rückseite des Moleküls erforderlich. Es werden daher zur Einleitung der Reaktion und Überführung des Moleküls in den Prädissoziationszustand mindestens zwei Lösungsmittelmoleküle benötigt, weshalb man die Solvolyse als einen trimolekularen Vorgang ansieht. Schließlich wies HÜCKEL noch darauf hin, daß dem Lösungsmittel bei der Solvolyse ein über die reine Solvatation hinausgehender Einfluß özukommen muß.

Im Verlaufe der Solvolyse zieht nun der Tosylrest das Bindungselektronenpaar immer mehr zu sich herüber, wodurch am Kohlenstoffatom - zunächst an der dem Tosylrest gegenüberliegenden Seite - eine räumlich gerichtete positive Ladung entsteht. Durch Überlappen mit einer benachbarten Bindung (σ -orbital), zumeist einer C-H-Bindung (hydrogen participation), oder durch intermolekulare Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar des Lösungsmittels kann die positive Ladung teilweise ausgeglichen werden. Dadurch wird die Lebensdauer des Carbeniumions erhöht und es vermag von der tetraedrischen in eine abgeflachtere Struktur überzugehen. Dies liefert zusammen mit der inner- und intermolekularen Ladungsminderung die für die Heterolyse nötige Energie.

---

70) H. Waiblinger unveröffentlichte Versuche

71) W. Hückel und K. Tomopulos, Liebigs Ann. Chem. 610, 78 (1957)

Beim innermolekularen Ladungsausgleich mit einer in der gleichen Ebene wie die räumlich gerichtete positive Ladung liegenden benachbarten C-H-Bindung tritt an dem H-Atom - da nun sein Bindungselektronenpaar von zwei C-Atomen beansprucht wird - ein gewisses Elektronendefizit auf. Dieses kann durch Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Hydroxylsauerstoffes des Lösungsmittels ausgeglichen werden, wobei es dann leicht als Proton abgespalten werden kann und somit eine C-C-Doppelbindung entsteht.

Unter bestimmten Umständen kann aber das C-Atom, an dem sich zunächst die positive Ladung befindet, mit dem Bindungselektronenpaar auch den Wasserstoff zu sich herüberziehen, so daß unter Wasserstoffwanderung am benachbarten C-Atom ein neues Carbeniumion entsteht.

In der intermolekularen Wechselwirkung zwischen der räumlich gerichteten positiven Ladung und dem freien Elektronenpaar des Lösungsmittels ist die Ursache der Substitution zu sehen, bei welcher sich das Proton aus dem Lösungsmittelmolekül abspaltet. Allerdings scheint die Substitution auf der Rückseite zunächst durch die beiden benachbarten axialen Wasserstoffatome gehemmt zu werden und erst nach dem Übergang des Carbeniumions zu einer flacheren Struktur möglich zu sein. Auf der anderen Seite des Moleküls wird der raumerfüllende Tosylrest die Substitution zunächst verhindern.

Da bei den trans-ß-Dekalyltosylaten weder ein Nachbarsubstituent noch ein sterischer Zwang [72] im Molekül vorhanden sind, und auch die für die Solvolyse wichtige Zugänglichkeit auf der Rückseite nicht mehr behindert ist als bei anderen einfach substituierten Cyclohexyltosylaten, braucht auf diese, die Solvolyse beeinflussenden Faktoren hier nicht näher eingegangen zu werden.

Der Grund für die Verschiedenheit der aus den beiden stereoisomeren trans-ß-Dekalyltosylaten gebildeten Solvolyseprodukte liegt somit in der

---

72) H. C. Brown, Science 103, 385 (1946); H. C. Brown und R. S. Fletcher, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1845 (1949)

unterschiedlichen Stellung, die der Tosylrest am Ring einnimmt.

In der Axialstellung ist ein Angriff des Lösungsmittels auf der Rückseite sogleich und ohne Änderung der Konstellation möglich. Außerdem kann hier mit den benachbarten zur Tosylgruppe trans-ständigen axialen C-H-Bindungen sofort ein innermolekularer Ladungsausgleich stattfinden. Da eine Substitutionsreaktion zunächst von diesen beiden axialen Wasserstoffatomen gehemmt wird, infolge des stark begünstigten innermolekularen Ladungsausgleiches eine Abspaltung aber von Anfang an stattfinden kann, wird diese zur Hauptreaktion. Daneben tritt etwas Substitution unter praktisch völliger WALDEN'scher Umkehrung auf.

Weshalb die Abspaltung vorwiegend zum $\Delta_{2,3}$-Oktalin hin erfolgt, ist nicht ganz klar. Vielleicht ist hier wie beim 3-Methylcyclohexyltosylat das eine H-Atom durch eine sterische Hinderung seitens des benachbarten Alkyls für das Lösungsmittel nicht so gut zugänglich und daher weniger leicht ablösbar.

Bei äquatorialen Cyclohexyltosylaten kann das Lösungsmittel die Solvolyse auf der Rückseite anfangs nicht unterstützen, da diese durch den Ring blockiert wird. Das Molekül wird daher entweder nach dem Umklappen der Konstellation in die andere Sesselform oder während des Umklappens aus der beweglichen Form heraus reagieren. Dem äquatorialen trans-ß-Dekalol ist nur das letztere möglich. Da bei dem Umklappen der Tosylrest und die banachbarten H-Atome die wahre cis-Stellung durchlaufen, erscheint eine cis-Abspaltung als nicht ausgeschlossen. Wie die Zusammensetzung des erhaltenen Oktalingemisches zeigt, ist aber die Abspaltung vorwiegend als trans-Abspaltung erfolgt, da hauptsächlich $\Delta_{2,3}$-Oktalin gebildet wurde. Geht nämlich beim trans-cis-ß-Dekalyltosylat der Tosylrest in die Axialstellung über, so erreicht zuerst der Wasserstoff an C^3 die Axial- und damit die wahre trans-Stellung zum Tosylrest. Seine überwiegende Abspaltung deutet somit auf die trans-Abspaltung hin. Wahrscheinlich liegt das umgeklappte Molekül dann in der relativ günstigen "croisee"-Form vor, in der der Wasserstoff an C^1 nicht genau axial steht wie der an C^3. Auch das könnte zum Überwiegen des $\Delta_{2,3}$-Oktalins führen. Außerdem wäre diese Form auch ebenso beim trans-trans-Tosylat erklärbar.

Bemerkenswert ist, daß beim äquatorialen Isomeren die Oktalin- weit hinder der Ätherbildung zurücksteht. Diese stärkere Bevorzugung der Substitutionsreaktion läßt sich nun einerseits damit erklären, daß diese im Stadium des Umklappens eintritt, wenn die Rückseite der C-Tos-Bindung wohl schon für das Lösungsmittel zugänglich - aber noch nicht durch die benachbarten H-Atome gehindert ist. Es wird hier also während des Umklappens zuerst der intermolekulare Ladungsausgleich wirksam. Ein Innermolekularer, mit den benachbarten, trans-ständigen C-H-Bindungen ist erst später möglich, wenn die Axialstellung erreicht ist. Andererseits kann aber auch nach dem Umklappen mit einer verstärkten Substitution gerechnet werden, da das sich bildende Carbeniumion schon während des Umklappens eine relativ ebene Struktur angenommen haben kann, in der die benachbarten H-Atome die Substituion nicht mehr so stark behindern.

(Ein Hinweis hierauf ergibt sich auch aus den Solvolysen offenkettiger sekundärer Tosylate [67], bei denen die Einstellung der ebenen Struktur nicht wie im Sechsring gehemmt ist und die daher einmal schneller und zum anderen fast nur unter Substitution reagieren).

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das axiale trans-ß-Dekalyltosylat sogleich aus der Axialstellung heraus solvolysiert und die Reaktion unter ganz überwiegender Oktalinbildung schon weitgehend abgeschlossen ist, ehe das Carbeniumion eine ebenere Struktur angenommen hat. Daneben tritt in geringem Umfang Substitution unter WALDEN'scher Umkehrung auf.

Ob eine Substitution unter Erhaltung wegen eines gewissen S_N2-Charakters der Solvolysereaktion oder wegen der Blockierung der einen Seite des Carbeniumions durch die raumerfüllende Tosylgruppe praktisch ausbleibt, ist nicht zu entscheiden.

Beim trans-cis-ß-Dekalyltosylat ist - wie bei anderen äquatorialen Cyclohexyltosylaten auch - aus der immerhin noch beträchtlichen Cycloolefinbildung auf ein Umklappen in die Axialstellung zu schließen, aus welcher heraus der sicherlich größte Teil der Abspaltungsreaktion erfolgt. Wann

die Substitution, die auch hier fast nur unter WALDEN'scher Umkehrung verläuft, eintritt, steht nicht fest. Für das Ausbleiben der Substitution unter Erhaltung sind auch hier die oben genannten Gründe maßgebend.

Der geringe Umfang der Wasserstoffwanderung ist wegen des Fehlens eines benachbarten tertiären C-Atoms nicht überraschend.

Das Oktalinverhältnis bei der Isopropylatspaltung gleicht weitgehend dembei der Solvolyse des gleichen Tosylates beobachteten und ist wie bei letzterer zu erklären.

Die Ergebnisse der Solvolysen fügen sich gut in den Rahmen der bei anderen Cyclohe yltosylaten gemachten Erfahrungen ein und bestätigen somit die bisherigen Vorstellungen.

VI. Die Bildung von Cycloolefinen bei der Acetatpyrolyse

1. Einleitung

Eine Reihe organischer Verbindungen liefert beim Erhitzen unter Abspaltung zweier benachbarter Gruppen bzw. Atome ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Unter diesen "pyrolytischen" Reaktionen nehmen die Carbonsäureesterpyrolysen einen breiten Raum ein, da sich die Ester aus den entsprechenden Alkoholen leicht darstellen lassen, die Pyrolysebedingungen nicht zu drastisch sind und die entstehenden Carbonsäuren infolge ihrer geringen Acidität auch kaum zu Sekundärreaktionen Anlaß geben.

Zur Carbonsäureesterpyrolyse wurden je nach der Art der vorliegenden Verbindung die verschiedensten Ester eingesetzt. Für die Darstellung von

Cycloalkenen und niederen Terpenen werden jedoch normalerweise nur wenige benutzt, nämlich die Pyrolysen der Methylxanthogenate, der Acetate und der Methylcarbonate.

Das am längsten gebrauchte Verfahren der Xanthogenatpyrolyse besitzt den großen Vorteil, daß man mit einer recht niedrigen Reaktionstemperatur (ca. 180°) auskommt. Der Nachteil der Methode liegt weniger in der nicht ganz einfachen Darstellung der Xanthogenate, als vielmehr darin, daß die hierzu benutzten Alkoholate stereoisomerer Alkohole Umlagerungen bzw. Racemisierungen erleiden können. Letzteres ist bei der Herstellung der Acetate nicht zu befürchten, doch liegen, wie unten gezeigt wird, ihre Pyrolysebedingungen an der Grenze der noch einen einheitlichen Verlauf versprechenden Temperatur. Die neuerdings häufiger gebrauchte thermische Spaltung der Methylcarbonate, die ein nicht so hohes Erhitzen erfordert, dürfte daher in Zukunft an Bedeutung gewinnen +)

Zu den hier durchgeführten Pyrolysereaktionen wurden die Essigsäureester herangezogen. Der niedrige Schmelzpunkt der Acetate (die meisten waren flüssig), die eindeutig verlaufende Darstellung sowie die Möglichkeit, leicht ihre Reinheit zu prüfen, waren gewichtige Gründe für ihre Verwendung.

Das Ziel der Untersuchungen war zunächst nur festzustellen, ob bei der Pyrolyse axialer Cyclohexylacetate auch Dreiringverbindungen entstehen, wie dies in der Bicycloheptan-(2,2,1)-Reihe beobachtet worden war. Die Pyrolysen des Methylxanthogenates [4b] und neuerdings auch des Acetates [73] vom endo-Fenchol hatten nämlich ergeben, daß hier eine 1,3-Abspaltung unter Ausbildung eines Dreirinnges zum tricyclischen Cyclofenchen stattfindet. Dies ist insofern verständlich, als im Fenchol die Hydroxylgruppe zwischen zwei quartären C-Atomen sitzt und somit kein

---

Anmerkung:

+) Eine zusammenfassende Diskussion über Pyrolysereaktionen findet sich bei C.H. DE PUY und R.W. KING [9].

---

73) J. Kern, unveröffentlichte Versuche

direkt benachbartes H-Atom zur Verfügung steht. Letzteres ist aber bei den Borneolen der Fall. Erstaunlicherweise konnten hier - beim Xanthat [4a] wie Acetat [74] außer der normalen Reaktion mit dem cis-2-ständigen H-Atom auch die anormale 1,3-Abspaltung beobachtet werden. Im Reaktionsprodukt waren also Bornylen und Tricyclen enthalten.

Es lag daher nahe, die Pyrolyse anderer Verbindungen auf eine Dreiringbildung hin zu untersuchen. Hierzu boten sich die axialen Cyclohexylacetate an, die in 3- und in 5-Stellung je ein axiales H-Atom in annähernd der gleichen Entfernung wie bei den Bicycloheptanverbindungen tragen. Von allen axialen Sechsringacetaten sollte das trans-trans-ß-Dekalylacetat noch am ehesten einen Dreiring ergeben, wenn man es als relativ starre Verbindung ansieht. Denn bei den meisten anderen Cyclohexylacetaten sind vermutlich durch die Energiezufuhr die cis-2-ständigen H-Atome leichter in die zur Abspaltung günstige Stellung zu bringen. Da man außerdem nach den Literaturangaben [9] mit einer leichteren Abspaltung des Wasserstoffs am tertiären C-Atom rechnen konnte, das beim trans-trans-ß-Dekalylacetat in der für die Dreiringbildung günstigen axialen 1,3-Stellung am C^9 zur Verfügung steht, erschien das trans-trans-ß-Dekalylacetat für diese Untersuchung besonders geeignet.

Wie vorweggenommen werden soll, konnte jedoch weder bei der Pyrolyse des trans-trans-ß-Dekalyl-, noch bei der irgendeines anderen axialen Sechsringacetates eine Dreiringverbindung gefunden werden. Die Dreiringbildung scheint also, soweit man dies bisher übersehen kann, auf endoständige Bicycloheptyl-(2,2,1)-Ester beschränkt zu sein. Aus dem Pyrolyseergebnis des exo-Fenchylacetates, das überhaupt nicht reagiert [75], ist zu ersehen, daß die 1,3-Abspaltung bei der Pyrolyse keine normale Raktion ist, denn das ß-Fenchylacetat hätte nur den Wasserstoff aus einer benachbarten Methylgruppe unter Dreiringbildung abspalten können. Ob die Dreiringbildung bei den endo-Bicycloheptyl-(2,2,1)-acetaten deswegen begünstigt ist, weil sich hier ein dem "Bicycloheptoniumion" [76] ähn-

---

74) O. Honnecker, unveröffentlichte Versuche

75) D. Volkmann, Diss. Uni. Tübingen 1962

76) J.D. Roberts, C.C. Lee und W.H. Saunders, J.Amer.chem. Soc. 76, 4501 (1954)

licher Zwischenzustand ausbilden kann, oder ob nur hier der bei der 1,3-Abspaltung anzunehmende Siebenring-ähnliche Zustand günstige räumliche Bedingungen vorfindet, läßt sich nocht nicht sagen. (Wahrscheinlich ist das erstere der Fall.)

Wenn auch ein Dreiring im Pyrolyseprodukt des trans-trans-ß-Dekalols nicht gefunden wurde, so zeigte sich doch einmal, daß das Mengenverhältnis, in dem die beiden möglichen Oktaline entstanden waren, von dem erwarteten Wert 1 : 1 abwich. Andererseits war es aber auch nicht dasselbe wie das im Vorversuch beobachtete, bei dem zum Studium der Reaktionsbedingungen das Gemisch der vier Dekalylacetate (vgl. S.139) eingesetzt worden war. Dies deutete darauf hin, daß bei 3-substituierten Cyclohexylacetaten aus den beiden Stereoisomeren nicht das gleiche Cycloolefingemisch zu entstehen braucht. Es wurden daher noch andere 3-Alkylcyclohexylacetate untersucht, die diese Ansicht bestätigten. Da nunmehr aber Zweifel am Zutreffen des für die Reaktion angenommenen Verlaufs [9] aufkamen, wurden die Untersuchungen auf 2-substituierte Cyclohexylacetate ausgedehnt.

2. Zum Experimentellen

Eingesetzt wurden die Essigsäureester folgender stereoisomerer Alkohole:

ß-Dekalole: trans-trans, trans-cis, cis-trans, cis-cis.
α-Dekalole: trans-cis, cis-cis.
2- und 3-Methylcyclohexanole: cis und trans
2- und 3-tert-Butylcyclohexanole: cis und trans
Menthol, Neomenthol

Die stereoisomeren Acetate waren rein. Nur in wenigen Fällen waren Spuren des anderen Isomeren (<3 %) gaschromatographisch nachzuweisen.

Von den Acetaten der 3-Methylcyclohexanole und der trans-ß-Dekalole wurden die UV-Spektren aufgenommen. Es sollte hier, im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Dreiringbildung, festgestellt werden, ob bei den axialen Isomeren ein Einfluß der 1,3-ständigen axialen H-Atome auftritt. Ein solcher wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Pyrolysen wurden bei 450° durchgeführt, nachdem ein Vorversuch mit dem Gemisch der vier Dekalylacetate eine nahezu vollständige Ac-spaltung ergeben hatte.

Nur in einem Falle, beim trans-trans-ß-Dekalol wurde ein weiterer Versuch bei 600° unternommen, da es nach anderen Beobachtungen [77] den Anschein hatte, als sei die Dreiringbildung bei höheren Temperaturen stärker begünstigt. Doch konnte auch hier kein Cyclopropanring nachgewiesen werden.

Da die Pyrolysereaktion nur als Randgebiet bearbeitet wurde, war es leider nicht möglich, ihren Verlauf zeitlich zu verfolgen, doch kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß die axialen Acetate etwas rascher und damit vollständiger pyrolysieren als ihre äquatorialen Stereoisomeren [77].

Die Untersuchung der entstandenen Cycloolefingemische erfolgte qualitativ und quantitativ durch Gaschromatographie sowie qualitativ durch IR-Spektroskopie.

Zur gaschromatographischen Trennung wurde eine 50 m lange Polypropenglykol-Kapillarsäule verwendet, an der folgende Trennungen erzielt wurden:

aa) Oktaline: Es gelang - gemeinsam mit H. WAIBLINGER [70] - in einem Arbeitsgang die sechs möglichen Oktaline zu analysieren, die zum Vergleich alle in praktisch reiner Form vorlagen. (Nur das $\Delta_{1,9}$-Oktalin enthielt einige Prozent $\Delta_{9,10}$-Oktalin).

---

77) vgl. C. H. De Puy und R. W. King, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2743 (1961)

bb) Methylcyclohexene: Alle drei Cycloolefine waren nebeneinander gut nachweisbar. (Die Trennung von Δ_2- und Δ_3-Methylcyclohexen war bisher nur an Silbernitratsäulen möglich [78]). Die Ergebnisse wurden durch quantitative I.R.-Analyse bestätigt.

cc) tert-Butylcyclohexene: Auch hier ließen sich die drei möglichen Cycloolefine gut trennen. Das Δ_3-Cycloolefin war auf andere Weise gewonnen worden [79], während der Δ_2-Kohlenwasserstoff - nicht ganz rein - bei der Pyrolyse von cis-2-tert-Butylcyclohexylacetat entstand. Δ_1-tert-Butylcyclohexen wurde durch das I.R.-Spektrum identifiziert. Die Trennung von Δ_2- und Δ_3-tert-Butylcyclohexen scheint bisher noch nicht beschrieben zu sein.

dd) Menthene: Vom Δ_3-Menthen ließ sich das trans-Δ_2-Menthen nur schlecht, das cis-Δ_2-Menthen aber recht gut trennen [80].

In den folgenden Erläuterungen sollen der Übersichtlichkeit halber die $\Delta_{1,2}$-Oktaline als Δ_2- und die $\Delta_{2,3}$-Oktaline als Δ_3-Cycloolefine bezeichnet werden.

Ergebnisse der Pyrolysen siehe Seite 59.

3. Allgemeines zum Verlauf der Ester-Pyrolyse

Die heutigen Vorstellungen über den Mechanismus der Esterpyrolyse sind relativ einfach. Man nimmt allgemein an, daß die Reaktion über einen cyclischen Zwischenzustand verläuft [81].

---

78) E. Gil-Av, J. Herling u. J. Shabtai, J. of Chromatography 1, 508 (1958)

79) Herrn Apotheker K. Heyder sei für die Überlassung des Δ_3-tert-Butylcyclohexens gedankt.

80) Herrn Fr Porsch von der Fa. Dragoco danke ich auch an dieser Stelle für die zum Vergleich zur Verfügung gestellten Δ_1-, Δ_2 und Δ_3-Menthene.

81) C.D. Hurd und F.H. Blunck, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2419 (1938)

Ergebnisse der Pyrolysen

2-alkylierte Cyclohexylacetate:

	2-Methyl- $\Delta 1 : \Delta 2$	trans-α-Dekalyl-acetat $\Delta 1,9$: trans $\Delta 1,2$	(4-Cholestanyl-benzoat)[86] $\Delta 4 : \Delta 3$	cis-α-Dekalyl-acetat $\Delta 1,9$: cis $\Delta 1,2$	Menthyl- $\Delta 3$: trans $\Delta 2$	Isomenthyl- $\Delta 3$: cis $\Delta 2$	3-tert. Butyl $\Delta 1 : \Delta 2$
cis = a	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100	-	6,6 : 93,4
trans = e	50 : 50	59 : 41 (Methylcarbonat)[83]	60 : 40	-	65 : 35 +)	76 : 24[74]	78 : 22

3-alkylierte Cyclohexylacetate:

	3-Methyl- $\Delta 2 : \Delta 3$	trans-ß-Dekalylacetat trans $\Delta 1,2$: trans $\Delta 2,3$	cis-ß-Dekalylacetat cis $\Delta 1,2$: cis $\Delta 2,3$	3-tert. Butyl- $\Delta 2 : \Delta 3$
trans = a	40 : 60	43 : 57	56 : 44	50 : 50
cis = e	50 : 50	57 : 43	56 : 44	56 : 44

+) in Übereinstimmung mit anderen Werten vgl. Zit. 9)

Diesen kann man sich als einen noch ringgeschlossenen Sechsring vorstellen, in dem der Sauerstoff des Estercarbonyls dem abzuspaltenden H-Atom sehr nahe kommen kann. Gelangt in diesem Stadium die zu lösende C-H-Bindung mit der zu lösenden C-O-Bindung in eine Ebene, so bildet sich in einem synchronen Reaktionsablauf der Wasserstoff mit einem freien Elektronenpaar des Estercarbonyls unter Zurücklassen seines bisherigen Bindungselektronenpaares eine neue Bindung aus, während sich gleichzeitig die C-O-Bindung lösen und der Sauerstoff sein Bindungselektronenpaar mitnehmen kann. Denn der zuvor mit dem O-Atom verbundene Kohlenstoff vermag ja an dem vom H-Atom zurückgelassenen Elektronenpaar anteilig zu werden. Der Verlauf gleicht demnach einer (cis-) E 2 Abspaltung im Sinne Ingolds [82]. Als der wesentlichste Vorgang für das Zustandekommen der Abspaltung ist hier der Ladungsausgleich im koplanaren Übergangsstadium anzusehen, worauf weiter unten noch einzugehen ist.

4. Pyrolyse der 3-substituierten Cyclohexylacetate

Dem Acetatrest stehen bei den 1-Alkyl-Cyclohexylacetaten -(3) an C^2 und C^4 zwei gleich gut zugänglichen Wasserstoffatome zur Abspaltung zur Verfügung, weshalb Δ_2 und Δ_3-Cycloolefin in gleichem Umfang entstehen sollten. Daß dies nicht der Fall ist, beweist den Einfluß unbekannter

---

82) D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 4054 (1960)

Faktoren auf den Verlauf der Pyrolyse. Die zunächst bei der Pyrolyse der trans-ß-Dekalylacetate gemachte Beobachtung, daß aus den axialen Acetaten mehr Δ_3-Cycloolefin entsteht als aus ihren äquatorialen Stereoisomeren, ließ Zweifel an der Einheitlichkeit des Reaktionsablaufes aufkommen, zumal die Pyrolysen der 3-Methylcyclohexylacetate die Ergebnisse derer der trans-ß-Dekalylacetate bestätigte. Denn die wie bei Ionenreaktionen begünstigte Bildung von Δ_3-Cycloolefin konnte bedeuten, daß bei der Pyrolyse des axialen Acetats ein Ionenmechanismus mit hineinspielt. Besonders die Tatsache, daß bei cis-2-substituierten Estern zumeist etwas Δ_1-Kohlenwasserstoff gefunden worden war, dessen Entstehen gerade bei Ionenreaktionen im Vordergrund steht, unterstützte diese Annahme. Die Überprüfung dieser Ergebnisse zeigte jedoch, daß normalerweise kein Δ_1-Cycloolefin gebildet wird und damit ein Ionenmechanismus bei den hier interessierenden Pyrolysen ausscheidet.

Modellbetrachtungen zeigten dann, daß man für die bevorzugte Abspaltung zum Δ_3-Cycloolefin bei axialen Acetaten - zumal beim trans-trans-ß-Dekalol - die Starrheit der Sesselform des Cyclohexanringes verantwortlich machen kann. Im Verlaufe der Pyrolyse muß nämlich die Sesselform, um einen koplanaren Übergangszustand zu ermöglichen, deformiert werden, d.h. der Ring wird in die bewegliche Form übergehen. Zu dieser Bewegung ist aber wahrscheinlich das Kohlenstoffatom 4 (am Dekalin C^3) besser befähigt als das Kohlenstoffatom 2 (am Dekalin C^1). Denn das dem letzteren benachbarte Alkyl wird die Bewegung am C^2-hemmen. Da nun die Pyrolyse bei axialen Acetaten relativ rasch verläuft und am C^4 die zur Abspaltung günstige Stellung zuerst erreicht wird, ist die (allerdings nicht sehr ausgeprägte) Abspaltung zum Δ_3-Cycloolefin verständlich.

Bei den langsamer reagierenden äquatorialen Stereoisomeren wird die Abspaltung erst vor sich gehen, wenn der Ring bereits in die bewegliche Form übergegangen ist. Da dann die beiden benachbarten cis-ständigen H-Atome gleich gut zugänglich sind, sollten Δ_2- und Δ_3-Cycloolefin in gleichem Umfange gebildet werden, wie das auch beim cis-3-Methylcyclo-

hexylacetat der Fall ist. Daß beim trans-cis-ß-Dekalylacetat etwas mehr Δ_2- als Δ_3-Cycloolefin entsteht, wurde zunächst auf den sterischen Zwang - "strain effect" [72] - dem der Wasserstoff am C^2 ausgesetzt ist , zurückzuführen versucht. +) Dieser wird wohl dadurch ausgelöst, daß sich das cis-ständige H-Atom an C^2 beim Übergang zur koplanaren Stellung der wahren cis-Stellung zum Substituenten an C^1 nähert. Vielleicht wird dann dabei die C-H-Bindung etwas deformiert, und somit dessen Abspaltung erleichtert.

Da zu erwarten war, daß dieser Effekt bei größerer Raumerfüllung des Substituenten an C^1 wesentlich verstärkt würde, wurden die beiden stereoisomeren 3-tert-Butylcyclohexylacetate pyrolysiert. Das Ergebnis der 3-tert-Butylcyclohexylacetate enttäuschte insofern, als wohl beim axialen Isomeren ein geringer Effekt zu bemerken war, dieser aber beim äquatorialen Isomeren gegenüber dem trans-cis-ß-Dekalylacetat nicht noch weiter verstärkt wurde. Wahrscheinlich spielt der "strain-effect" für die Pyrolyse 3-substituierter Cyclohexylacetate wegen der guten Ausweichmöglichkeiten am Sechsring nur eine untergeordnete Rolle. Wesentlicher sind hier anscheinend durch die Konfiguration und damit durch die Konstellation bedingte Einflüsse. Hierauf weist besonders die Pyrolyse des cis-trans-ß-Dekalylacetates hin, deren Ergebnis - es entsteht das gleiche Oktalinverhältnis wie beim cis-cis-Isomeren - schwer zu deuten ist. Da nun am Cyclopentanring keine so ausgeprägten Konstellationsunterschiede wie beim Cyclohexan herrschen, die Beweglichkeit des Ringsystems zudem wesentlich geringer ist, sollte hier ein "strain effect" weit mehr zur Geltung kommen. Deshalb wurde die Pyrolyse der Acetate aus den gleichzeitig bearbeiteten stereoisomeren 3-Isopropylcyclopentanolen angeregt [67]. Bei einem Isomeren waren Δ_2 und Δ_3 Cycloolefin im Verhältnis 42 : 58, beim anderen dagegen im Verhältnis

---

Anmerkung:

+) Wahrscheinlich ist dabei die räumliche Anordnung der H-Atome viel wesentlicher als die der Acetoxygruppe [77].

80 : 20 entstanden. Das erste Isomere verhält sich also wie die trans-1,3-Verbindungen beim Sechsring, in dem es mehr Δ_3-Cycloolefin ergibt. Beim anderen Isomeren entsteht, wiederum den Cyclohexylacetaten vergleichbar, mehr Δ_2-Cycloolefin. Daß dessen Anteil so stark erhöht ist, läßt sich mit dem "strain effect" gut erklären, da bei einem der beiden Isomeren Isopropylgruppe und Wasserstoff in wahrer cis-Stellung stehen müssen. Nachdem beim Sechsring und auch bei aliphatischen Estern ein Einfluß des "strain-effects" gefunden wurde (siehe unten), erscheint dieser bei der Pyrolyse als sicher. Dem isomeren 3-Isopropylcyclopentylacetat, das bevorzugt Δ_2-Cycloolefin liefert, kann daher die cis-Konfiguration zugesprochen werden +), indem man die Wirkung des "strain-effects" und der cis-Abspaltung bei der Pyrolyse zugrunde legt. Beide Voraussetzungen erscheinen als wohlbegründet.

5. Untersuchung zum Reaktionsverlauf der Acetatpyrolyse (Pyrolyse cis-2-substituierter Cyclohexylacetate)

Wie oben bereits angeführt wurde, bestanden einige Zweifel am einheitlichen Verlauf der Pyrolyse als cis-Abspaltung. Die dieser widersprechenden Ergebnisse wurden zwar bei den Pyrolysen von Methylcarbonaten und Xanthogenaten gefunden, doch dürfte es erlaubt sein, für diese den gleichen Mechanismus wie für die Acetatpyrolyse anzunehmen [9]. Als erstes Beispiel sei der Versuch von POWELL und WHITING [83] angeführt, die bei der Pyrolyse des Methylcarbonats aus dem cis-cis-α-Dekalol (Schmp. 93°) neben dem cis-$\Delta_{1,2}$-Oktalin immerhin 25 % $\Delta_{1,9}$-Oktalin fanden. Weitere Beobachtungen dieser Art machten HÜCKEL und Mitarbeiter [84], die bei der Pyrolyse der Xanthogenate aus dem trans-

---

Anmerkung:

+) vgl. Zit. 67) ein absoluter Konfigurationsbeweis konnte allerdings noch nicht geführt werden.

---

83) J.W. Powell und M.C. Whiting, Tetrahedron 12, 163 (1961)

84) W. Hückel, W. Tappe und G. Legutke, Liebigs Ann. Chemie 543, 191 (1940)

cis-α-Dekalol (Schmp. 49°) und dem cis-cis-α-Dekalol (Schmp. 93°) aus ersterem 20 % und als letzterem 10 % $\Delta_{1,9}$-Oktalin sowie aus dem Neomenthylxanthogenat 20 % Δ_3 Menthen erhielten. Diese Ergebnisse beruhen allerdings auf einer relativ groben Analysenmethode, da damals weder die IR-Spektroskopie, noch die Gaschromatographie zur Verfügung standen. Trotzdem ist der qualitative Nachweis nicht anzuzweifeln.

Ein Hinweis gegen eine ausschließliche cis-Abspaltung ist aber aus den Xanthogenatspaltungen nicht abzuleiten, da zur Darstellung der Ester mit Natrium erhitzt wurde. Hierbei ist eine Umlagerung der beiden Dekalole in das $\Delta_{1,9}$-Oktalin liefernde trans-trans-α-Dekalol (Schmp. 63°) und des Neomenthols in das Menthol sehr wohl möglich.

Eine Erklärung für die Beobachtung von POWELL und WHITING kann dagegen nicht gegeben werden, da genauere experimentelle Angaben fehlen.

Ausgangspunkt für die eigenen Untersuchungen bildete die Frage, ob bei der Pyrolyse von Cyclohexylacetaten einmal ein Ioneinmechanismus und zum anderen eine Abspaltung der trans-ständigen H-Atome in gleicher Art wie bei der cis-Abspaltung mit hineinspielt. Beispiele für einen ionischen Verlauf werden neuerdings diskutiert [85], während die Abspaltung der trans-ständigen Gruppen, hier kurz als "trans-Abspaltung" bezeichnet über den gleichen cyclischen Zwischenzustand wie bei der cis-Abspaltung aus der Reihe der mittleren Ringe bekannt ist [9] und sich auch gut erklären läßt.

Bei einigen mittleren Ringen (C_9-C_{12}) können nämlich infolge der Beweglichkeit des Ringsystems zwei trans-ständige benachbarte Gruppen in die wahre cis-Stellung (eclipsed-Stellung) gebracht werden, so daß ähnlich wie bei offenen Ketten, wo dies durch die "Freie Drehbarkeit"

---

85) E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der org. Chemie Verlag Chemie 1962 S. 599

ermöglicht wird, alle nachbarständigen H-Atome bei der Pyrolyse zur Abspaltung herangezogen werden können.

Am Sechsring ist aber die Beweglichkeit soweit herabgesetzt, daß sich trans-ständige Nachbargruppen nur soweit nähern können, daß ihre Bindungen einen Winkel von 60° bilden (meso-trans-Stellung). Da für den Ablauf der Pyrolyse ein koplanarer Übergangszustand als erforderlich anzusehen ist, sollten bei der Pyrolyse am Sechsring, z. B. bei Cyclohexylacetaten, nur die beiden cis-ständigen benachbarten H-Atome, die in die wahre cis-Stellung zur abzuspaltenden Gruppe gelangen können, zur Abspaltung befähigt sein. (Das gleiche ist am Fünfring vorauszusetzen).

Ein Ionenmechanismus sollte nun am ehesten bei den Acetaten rein axialer, sterisch gehinderter, cis-2-substituierter Cyclohexanole, - deren Tosylate auch sehr schnell reagieren - zu finden sein. Als Beispiele erschienen hier das trans-cis-α-Dekalyl-, das Neomenthyl- und das cis-2-tert-Butylcyclohexylacetat als geeignet.

Zur Untersuchung auf trans-Abspaltung war nur ein cis-2-substituiertes Cyclohexylacetat, dessen Alkyl in 2-Stellung axial zu stehen vermag, geeignet, da dieses das H-Atom am tertiären C-Atom in meso-trans-Stellung zum Acetatrest tragen könnte +). Als einziges Acetat dieser Art war hier das des cis-cis-α-Dekalols (Schmp. 93°) zugänglich.

Beim cis-2-Methylcyclohexylacetat erschienen beide Möglichkeiten als nicht ausgeschlossen.

Die angeführten Acetate wurden daher pyrolysiert. Abgesehen von dem Sonderfall des cis-2-tert-Butylcyclohexanols wurde stets nur Δ_2-Cycloolefin gefunden. (Zuweilen vorhandene Spuren von Δ_1-Kohlenwasserstoff stammten von geringen Verunreinigungen durch das andere Stereoisomere, was in jedem Fall gaschromatographisch bewiesen werden konnte).

Anmerkung:

+) Bei dem Zwischenzustand der Pyrolyse über den Sechsring ist eine Abspaltung aus der wahren trans-Stellung nicht möglich. (vgl. Dekalin, S. 9).

Weitere Beispiele für eine reine cis-Abspaltung lassen sich auch aus der Steroidchemie anführen. So fand BARTON [86] bei der Pyrolyse des Cholestan-4-(ß-)yl-benzoats nur Δ_3-Cholesten, während dagegen das entsprechende Stereoisomere ein Gemisch von 40 % Δ_3- und 60 % Δ_4-Olefin ergab.

Normalerweise ist daher weder mit Ionenreaktionen, noch mit trans-Abspaltungen bei der Pyrolyse von Cyclohexylmonoacetaten zu rechnen. Das gleiche ist für die Cyclopentylacetate anzunehmen.

Beim cis-2-tert-Butylcyclohexylacetat entstand in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff mit der Retentionszeit des Δ_1-tert-Butylcyclohexens zu (6,6 %). Eine geringfügige Abspaltung nach einem anderen Mechanismus (vielleicht ionisch oder auch radikalisch [87]) muß daher in Betracht gezogen werden. Dies ist aber bei dem starken sterischen Zwang, den der große tert-Butylrest auf die benachbarte Acetatgruppe ausübt, nicht verwunderlich. (Wahrscheinlich ist die C-O-Bindung hier schon von vornherein etwas deformiert.)

Wenn sich augenblicklich auch noch keine genauen Aussagen machen lassen, da noch keine Beobachtung über die Spaltung anderer Ester des cis-2-tert-Butylcyclohexanols [+] vorliegen, so kann man doch annehmen, daß beim Einwirken derartig starker Einflüsse die Grenze der Einheitlichkeit des Verlaufs der Acetatpyrolyse erreicht ist. (Dies gilt auch für extrem hohe Temperaturen; vgl. Exper. Teil)

Anmerkung:

+) Eine Xanthogenatpyrolyse wurde zwar von BORDWELL und LANDIS [88] durchgeführt, das Ergebnis (100 % Δ_2 Olefin) wurde aber nur durch I.R.-Spektroskopie ermittelt, bei der geringe Verunreinigungen häufig nicht festgestellt werden können!

---

86) D. H. R. Barton und W. J. Rosenfelder, J. chem. Soc. [London] (1951), 1048

87) H. Becker, Elektronentheorie organ.-chem. Reaktionen VEB Verlag der Wissenschaften Berlin 1961. Hier wird z. B. das Auftreten von Δ_3-Menthen bei der Pyrolyse des Neomenthylxanthogenats [84] mit einer Radikal-Reaktion erklärt.

88) F. G. Bordwell und P. S. Landis, J. Amer. chem. Soc. 80, 6379 (1958)

6. Der "strain effect" beim Sechsring (Pyrolyse trans-2-substituierter Cyclohexylacetate)

Die Pyrolyse trans-2-substituierter Cyclohexylacetate wurde zunächst nur der Vollständigkeit halber durchgeführt. Denn, entstand wirklich etwas Δ_1-Cycloolefin bei der Pyrolyse des entsprechenden cis-Acetates, so sollte festzustellen sein, ob dessen Menge der des als Verunreinigung vorliegenden trans-Isomeren entsprach.

Nach den bisher z. B. beim Menthol gemachten Erfahrungen sollte nun eine Abspaltung aus den trans-2-substituierten Cyclohexylacetaten vorwiegend in Richtung auf das tertiäre C-Atom hin erfolgen, wie dies auch bei Reaktionen, die über das Carbeniumion verlaufen, der Fall ist [9]. Um so überraschender war daher die bei der Pyrolyse des trans-2-Methylcyclohexylacetats getroffene Feststellung, daß Δ_1-u.Δ_2-Cycloolefin zu gleichen Teilen, d.h. im statistischen Verhältnis entstanden waren. Dies bedeutet, daß für die Acetatpyrolyse der gleiche Effekt wie bei den Reaktionen der Carbeniumionen nicht ohne weiteres in Betracht zu ziehen ist. Weitere Pyrolysen trans-2-substituierter Cyclohexylacetate zeigten dann, daß mit zunehmender Raumerfüllung des Substituenten mehr Δ_1-Cycloolefin entsteht, der Wasserstoff am tertiären C-Atom also um so leichter ablösbar ist, je größer der sterische Zwang ist, der auf ihn ausgeübt wird.

Die Beobachtung, daß ein H-Atom am tertiären C-Atom bei der Pyrolyse von Cyclohexylacetaten grundsätzlich nicht leichter abgespalten wird als eines vom sekundären C-Atom und daß erst mit Vergrößerung des Substituenten auch die Tendenz einer Abspaltung zum tertiären C-Atom hin zunimmt, wurde bisher noch nicht gemacht.

Somit kann auch für die Pyrolyse von Cyclohexylacetaten der Einfluß eines "strain effects" als sicher gelten.

Schließlich sei noch kurz auf den Unterschied in den Pyrolyseergebnissen

zwischen Menthyl- und Isomenthylacetat eingegangen [89]. Es erscheint zunächst verwunderlich, daß das Isomenthylacetat mehr Δ_3-Menthen liefert als das Menthylacetat, da beide doch dem trans-2-Isopropylcyclohexan entsprechen. Diese beiden Menthylester stellen aber gleichzeitig stereoisomere 3-Methylcyclohexylacetate dar. Wie bei den letzteren ist die Bildung von Δ_3-Cycloolefin bei dem Isomeren vermehrt (dem Isomenthylacetat), bei dem Methyl- und Acetoxygruppe in trans-Stellung zueinander stehen.

Da die bevorzugte Abspaltung zum tertiären C-Atom hin, wie sie gerade bei den Estern der Menthole deutlich auftritt, nicht die Regel ist, kann man grundsätzlich ebenso wenig von einer Saytzeff-Orientierung bei der Pyrolyse alicyclischer Ester sprechen, wie von einer Hofmann-Orientierung in der aliphatischen Reihe [90]. Zwar spalten viele Ester sekundärer aliphatischer Alkohole bevorzugt zum weniger substituierten (endständigen) C-Atom hin ab, wie aus den aufgeführten Beispielen ersichtlich ist, doch zeigt sich bei genauerer Betrachtung, daß die Abspaltung zumeist statistisch, entsprechend der Zahl der zur Verfügung stehenden H-Atome, erfolgt. Nur in besonderen Fällen verläuft die Abspaltung anders. So bewirkt z. B. eine ß-ständige raumerfüllende Gruppe, wie Isopropyl oder tert.-Butyl, eine verstärkte Abspaltung in Richtung auf die raumerfüllende Gruppe hin, was sich nur mit dem "strain-effect" erklären läßt. Andererseits ist bei den offenkettigen Estern trotz der freien Drehbarkeit ein erheblicher Einfluß der Konstellation zu bemerken, denn es werden ganz überwiegend die H-Atome abgespalten, die mit der Estergruppe in eine koplanare Stellung gelangen können, ohne daß das Molekül eine ungünstige Konstellation einzunehmen braucht. (Aus diesem Grunde werden auch zumeist ganz überwiegend trans-Olefine gebildet

---

89) Die Pyrolyse wurde von O. Honnecker [74] ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde zur gaschromatographischen Untersuchung und Auswertung des Ergebnisses freundlicherweise zur Verfügung gestellt

90) D. J. Cram in M. S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry J. Wiley & Sons, New-York / London (1956) S. 313

Einige Beispiele aus der aliphatischen Reihe sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

aa) statistische Verteilung:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OAC) \cdot CH_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$ (57 % anstatt 60 %) [91]

= $CH_3 \cdot CH = CH \cdot CH_3$ (43 % anstatt 40 %)

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C \cdot (OAC) \cdot (CH_3)_2$ = $CH_2 = C \cdot (CH_3) \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ (88 % anstatt 86 %) [92]

$(CH_3)_2 C = C(CH_3)_2$ (12 % anstatt 14 %)

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OAC) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (48 % anstatt 50 %) [93]

$CH_3 CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (52 % anstatt 50 %)

bb) strain effect:

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OAC)\, CH_3$ = $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH = CH \cdot CH_3$ (54 %; statistisch 40 %) [91]

$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 CH = CH_2$ (46 %; statistisch 60 %)

$(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (OAC)\, CH_2 \cdot CH_3$ = $(CH_3)_3 C \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (70 %; statistisch 50 %) [93]

$(CH_3)_3 C \cdot CH_2 - CH = CH \cdot CH_3$ (30 %; statistisch 50 %)

7. Zusammenfassung

Abschließend kann man zur Pyrolyse alicyclischer wie aliphatischer Monoacetate sagen, daß für diese normalerweise der allgemein angenommene Mechanismus mit koplanarem Übergangszustand zutrifft, und daß die Abspaltungsrichtung von der statistischen Verteilung der H-Atome, vom "strain-effect" und schließlich durch Einflüsse der Konstellation sowie der Beweglichkeit der Ringsysteme bestimmt wird.

---

91) D. H. Froemsdorff, C. H. Collins, G. S. Hammond und C. H. De Puy J. Amer. chem. Soc. 81, 643 (1959)

92) W. J. Bailey und W. F. Hale, J. Amer. chem. Soc. 81, 647 (1959)

93) R. A. Benkeser, J. J. Hazdra und M. L. Burrous, J. Amer. chem. Soc. 81, 5374 (1959)

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkungen

Sämtliche Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsapparat nach THIELE mit Anschützthermometern bestimmt und sind nicht korrigiert. Es wurde jeweils 10° unter den erwarteten Schmelzpunkt vorgeheizt und nach Einbringen der Substanz die Temperatur um 1° in 30" erhöht. Die angegebenen Siedepunkte sind ebenfalls nicht korrigiert.

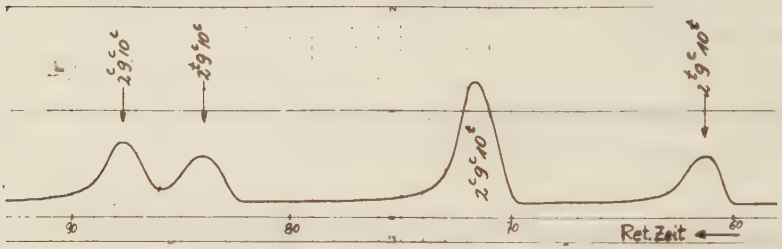
Die I. R. -Spektren wurden mit dem Spektralphotometer I. R 4 der Firma Beckman aufgenommen.

Die Ausführung der Verbrennungsanalysen übernahm das Mikroanalytische Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Alfred Bernhardt, Mülheim/Ruhr.

I. Reindarstellung der stereoisomeren ß-Dekalole und ihrer wichtigsten Derivate

Als Ausgangsprodukt stand ein von der Fa. Dragoco, Holzminden geliefertes ß-Dekalylacetatgemisch zur Verfügung, das nach der gaschromatographischen Analyse folgende Zusammensetzung hatte:

Essigsäureester des	$2^c\ 9^c\ 10^t$	Dekalols (75)	43 %
Essigsäureester des	$2^t\ 9^c\ 10^t$	Dekalols (53)	16 %
Essigsäureester des	$2^c\ 9^c\ 10^c$	Dekalols (105)	23 %
Essigsäureester des	$2^t\ 9^c\ 10^c$	Dekalols (18)	18 %



Gaschromatogramm des ß-Dekalylacetatgemisches

Verseifung des Acetatgemisches:

600 g Acetatgemisch wurden mit 165 g Natriumhydroxyd und 550 ml 50-%igem Methanol 10 Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Die Isolierung des ß-Dekalolgemisches erfolgte durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausschütteln des mit Wasser verdünnten Verseifungsproduktes mit Petroläther.

A) Darstellung der stereoisomeren Alkohole

1. Isolierung des $2^c\ 9^c\ 10^t$ Dekalols (75) aus den Verseifungsprodukten

a) Das aus dem Wasserdampfdestillat abgetrennte, ölige Dekalolgemisch schied bei 2-wöchigem Stehen im Eisschrank Kristalle aus, die abgesaugt und 8 mal aus Petroläther (50 - 70) umkristallisiert wurden.

Ausbeute: (aus 1800 g Acetatgemisch) 65 g = 10,6 % d. Th.
Schmp.: 75,2 - 75,5° (gaschromatogr. rein)

b) Einfacher war die Gewinnung des Dekalols (75) aus dem Petrolätherextrakt des Verseifungsproduktes: Der Petroläther wurde weitgehend abdestilliert und der Rückstand in der Kälte (-20°) stehen gelassen. Nach einiger Zeit bildete sich ein Kristallbrei, von dem die öligen Anteile durch Zentrifugieren abgetrennt wurden.

Die Kristallmasse konnte durch mehrfache partielle Verflüssigung und anschließendes Abschleudern in der Kältezentrifuge noch weiter gereinigt werden (bei ca. -15°). Das so erhaltene, schon recht reine Produkt (Schmp. ca. 68°) war nach 4 maligem Umkristallisieren aus Petroläther völlig rein (gaschromatogr.).

Ausbeute: (aus 500 g Dekalolgemisch) 47 g = 22 % d. Th.
Schmp.: 75,4 - 75,6°

2. Reinigung des $2^c\ 9^c\ 10^t$ Dekalols (75) über den sauren Phthalsäureester [26]

Aus den an trans-cis-ß-Dekalol reichen und noch etwas Dekalol 53 enthaltenden Destillationsfraktionen wurde das $2^c\ 9^c\ 10^t$-Isomere über den sauren Phthalsäureester abgetrennt.

a) Darstellung des sauren Phthalsäureesters

446 g ß-Dekalol (Frakt. 38 - 54, vgl. S. 81) wurden mit 450 g Phthalsäureanhydrid bei 140° unter Umschütteln zusammengeschmolzen und bei 120° 5 Stunden lang erhitzt. Das zuerst flüssige Gemisch erstarrte nach 1/2 - 1 Stunde zu einer steinharten Masse. Dieses Rohphthalat wurde mit 15 %iger Natriumcarbonatlösung so lange erwärmt, bis praktisch alles als Natriumsalz gelöst war. Der gebildete neutrale Ester und nicht umgesetztes Dekalol wurden durch 2 malige Extraktion mit Äther entfernt, und anschließend der in der wässrigen Lösung verbliebene Äther im Vakuum abgezogen. Die alkalische Lösung wurde nun unter kräftigem Rühren mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert und das ausgefallene, saure Phthalat durch 3 maliges Ausschütteln in Chloroform aufgenommen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde der größte Teil des Chloroforms abdestilliert, der Rest im Vakuum abgezogen.

Ausbeute: 805 g = 90 % d. Th. Schmp.: 163 - 168°

Das Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von Ligroin-Eisessig 10 : 1 5 mal umkristallisiert.

Ausbeute: 565 g = 63 % d. Th. Schmp.: 180 - 181° Lit. 180° [36]

b) Verseifung des sauren Phthalsäureesters

Das Phthalat wurde durch 6-stündiges Erhitzen mit 10 %iger wässriger Natronlauge auf dem Wasserbad unter Stickstoff verseift und das Reaktionsprodukt noch flüssig im Scheidetrichter abgetrennt. Hierauf wurde die wässrige Phase mit Kochsalz gesättigt und 3 mal mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden nun dem inzwischen erstarrten Alkohol hinzugefügt, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das so erhaltene Dekalol wurde noch einmal aus Petroläther (50 - 70) umkristallisiert.

Ausbeute: 210 g = 74,5 % d. Th. Schmp.: 75,3 - 75,6°
(gaschromatogr. rein)

3. Reinigung des $2^t\ 9^c\ 10^t$ Dekalols (53) über das neutrale Oxalat [26]

a) Zur Darstellung des neutralen Oxalsäureesters wurden die an trans-trans-ß-Dekalol reichen Destillationsfraktionen (Frakt. 3 - 5, vgl. S. 80) eingesetzt. 26 g Dekalolgemisch wurden mit 13 g wasserfreier Oxalsäure 6 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert und der Ätherauszug zur Entfernung des sauren Esters sowie noch enthaltener Oxalsäure 3 mal mit 10 %iger Natriumbicarbonatlösung und 2 mal mit Wasser gewaschen. Von der über Natriumsulfat getrockneten Lösung wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Sechsmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol ergab einen schmelzpunktskonstanten Oxalsäureester. (Petroläther (30 - 50) ist zum Umkristallisieren ebenfalls geeignet.)

Ausbeute: 13,2 g = 30,6 % d. Th. Schmp.: 147 - 147,2° Lit. 143° [26]

Zum Vergleich wurde der Oxalsäureester des Dekalols (75) unter den gleichen Bedingungen aus 2 g reinem Alkohol und 1 g Oxalsäure hergestellt und 3 mal umkristallisiert.

Ausbeute: 1,7 g = 72,4 % d. Th. Schmp.: 146,5 - 147° Lit. 147° [26]
Mischschmelzpunkt der stereoisomeren Ester: 125 - 128°

b) Verseifen des neutralen Oxalsäureesters des $2^t\ 9^c\ 10^t$ Dekalols

13 g Oxalsäureester wurden durch Erwärmen mit 4 g Natriumhydroxyd und 12 ml 50%igem Methanol 5 Stunden unter Stickstoff verseift. Nach dem Neutralisieren mit 2 n Schwefelsäure wurde zuerst das Methanol über eine kleine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Dann wurde das Dekalol mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert, und nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 8,7 g = 80 % d. Th. Schmp.: 55,6 - 55,9° Lit. 53 - 54° [1]

4. Reinigung des $2^t\ 9^c\ 10^t$ Dekalols über das 3,5-Dinitrobenzoat +)

a) Zur Darstellung des 3,5 Dinitrobenzoates wurden 35 g Dekalol (Frakt. 3 - 6, vgl. S.81) in 120 g wasserfreiem Pyridin gelöst, mit 55 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt und in diesem Fall zur Beschleunigung der Reaktion 2 Stunden lang unter Rühren im siedenden Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde das gelb-braun gewordene Gemisch mit 1 l 5%iger Natriumbicarbonatlösung versetzt und weitere 3 Stunden gerührt. Das kristallin erstarrte 3,5-Dinitrobenzoat wurde abgesaugt, mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen.

Ausbeute: 72 g = 88,5 % d. Th.

Nach 4 maligem Umkristallisieren aus Ligroin war das Derivat rein, wurde jedoch sicherheitshalber noch weitere 2 mal umkristallisiert.

Ausbeute: 50,6 g = 62 % d. Th. Schmp.: 143,2 - 143,8°

b) Verseifen des 3,5-Dinitrobenzoesäureesters

50 g 3,5-Dinitrobenzoat wurden mit 150 ml 20 %iger methanolischer Natronlauge 5 Stunden unter Rühren und unter Stickstoff im siedenden Wasserbad verseift. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in einen Schwertkolben destilliert ($Sdp._{13}$: 121°). Das Dekalol erstarrte sofort kristallin.

Ausbeute: 20 g = 90 % d. Th. Schmp.: 55,6 - 55,8°
(Gaschromatogr. frei von Stereoisomeren, Ketongehalt etwa 2 %)

c) Entfernen des Ketons als Semicarbazon

5 g Dekalol (53) wurden in wässrigem Methanol mit 3 g Semicarbazid. HCL und 3 g Natriumacetat versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Bicarbonatlösung gewaschen und das Dekalol (53) wie üblich isoliert.
Schmp.: 55,5 - 55,8° (gaschromatogr. rein).

+) vgl. Zit. 50) Versuche in der Reihe der α-Dekalole

5. Abtrennung und Reinigung des $2^c\ 9^c\ 10^c$ Dekalols (105)

a) Das cis-ß-Dekalol (105) wurde aus den kristallisierten Rückständen der fraktionierten Destillation der ß-Dekalole durch 3 maliges Umkristallisieren aus Petroläther 50 - 70 gewonnen.

Ausbeute: 265 g Schmp.: 105,2 - 105,5°
Der Schmelzpunkt blieb nach weiterem Umkristallisieren einer Probe konstant.

b) Geringe Mengen Dekalol (105) kristallisierten aus dem Produkt der Natrium-Reduktion des cis-ß-Dekalons aus und wurden durch Umkristallisieren aus Petroläther völlig rein erhalten.

6. Darstellung des $2^t\ 9^c\ 10^c$ Dekalols (18)

a) Oxydation des cis-cis-ß-Dekalols [94]

100 g reines cis-ß-Dekalol (105) wurden in einer Lösung von 70 g Kaliumdichromat und 500 ml Wasser suspendiert. Unter lebhaftem Rühren wurden 75 ml conc. Schwefelsäure so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 30 - 35° anstieg. Danach wurde noch 24 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Lösung wurde dann mit Natriumchlorid gesättigt und das Keton durch mehrmaliges Ausäthern abgetrennt. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser wurde über Calciumchlorid getrocknet und der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Das Keton wurde anschließend destilliert.

Ausbeute: 82 g = 80 % d. Th. Sdp.: $_{13-14}$: 113,5 - 114°
n_D^{20} : 1,4920 Lit. 1,4918 [26]

---

94) vgl. L. R. Frank, R. E. Berry und O. L. Shotwell; J. Amer. chem. Soc. 71, 3885 (1949)

b) Reduktion von cis-ß-Dekalon mit Natrium in Äthanol [42]

50 g cis-ß-Dekalon in 800 ml abs. Äthanol wurden mit 80 g Natrium reduziert. Nach dem Neutralisieren des Reaktionsprodukts wurde das Äthanol über eine Kolonne abdestilliert, wobei nach einiger Zeit eine Trennung in 2 Phasen auftrat. Die im Scheidetrichter abgetrennte wässrige Schicht wurde 5 mal mit Äther extrahiert und die Ätherauszüge mit dem öligen Dekalolgemisch vereinigt. Dann wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisierte nach Zugabe von etwas Petroläther 50 - 70 bei mehrtägigem Stehen in der Kälte cis-ß-Dekalol (103°) aus, das abgesaugt wurde. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende Dekalolgemisch wie oben beschrieben, in den sauren Phthalsäureester überführt.

Ausbeute: (aus 30 g cis-ß-Dekalolgemisch) 25 g saures Phthalat = 41,6 % d. Th.

Schmp.: 136 - 142° Lit. 152 - 153° [26]

Nach 5 maligem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan + 1 % Eisessig war der saure Phthalsäureester schmelzpunktskonstant.

Ausbeute 17 g = 28,3 % Schmp.: 150 - 151° Lit. 152 - 153° [26]

Durch Verseifen wurde ein nach 2 Tagen kristallisierendes Produkt erhalten, dessen I.R.-Spektrum frei von Banden stereoisomerer ß-Dekalole war.

Ausbeute: 7,2 g = 85 % d. Th Schmp.: 34 - 34,5° [95]

B) Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoesäureester der ß-Dekalole [96]

0,3 g (0,002 Mol) reines ß-Dekalol wurden in 4 g Pyridin gelöst und mit

---

95) W. Hückel und Ch. Kühn, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2479 (19
Dekalol (18) ist ein racemisches Gemisch, Racemat Schmp.: 31°

96) S.M. Mc. Elvain, The Caracterisation of org. Comp. rev.ed., The Macmillan Co., New York (1953) S. 199

0,46 g (0,002 Mol) fein verriebenem 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurden unter Kühlen 20 ml 5 %ige Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Die Derivate fielen im Eisbad nach einiger Zeit kristallin aus, wurden abgesaugt, mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Die 3,5-Dinitrobenzoate wurden jeweils 3 mal umkristallisiert.

Dinitrobenzoate des	N gef. +)	Einwaage	cm^3 N (29°, 752mm)	Schmp.
$2^t9^c10^t$ Dekalols (53)	8,04	6,423 mg	0,462	143-144° (Ligroin)
$2^c9^c10^t$ Dekalols (75)	8,13	6,454 mg	0,475	114-115° (Petrol-
$2^t9^c10^c$ Dekalols (18)	8,00	6,485 mg	0,464	151-152° äther
$2^c9^c10^c$ Dekalols (105)	8,09	6,531 mg	0,471	152-153° 50°)

+) $N_{ber.}$: Für $C_{17}H_{20}N_2O_6$: 8,04 % N

Mischschmelzpunkt der Dinitrobenzoate aus Dekalol (18) und (105) : 126 - 130°. (In der Zwischenzeit wurden die 3,5-Dinitrobenzoate der isomeren cis-ß-Dekalole ebenfalls dargestellt [41]).

Schmp.: $2^t9^c10^c$-Dinitrobenzoat : 149,5 - 150°; $2^c9^c10^c$-Dinitrobenzoat: 153° - 153,5°).

C) Destillation der stereoisomeren ß-Dekalole

1. Die nach dem Auskristallisieren des Dekalols (75) aus dem Verseifungsprodukt des Ausgangsgemisches erhaltenen Mutterlaugen wurden vom Lösungsmittel befreit und über eine 1,5 m lange V_4A-Stahlfüllkörper-Kolonne von ca. 50 theoretischen Böden mit einem Rücklauf von etwa 1 : 35 fraktioniert destilliert [38].

Heizung: Die Destillationsblase wurde durch eine Pilz-Heizhaube beheizt. Die Mantelheizung bestand aus 2 verschiedenen Heizkreisen, von denen einer linear, der andere logarithmisch geschaltet war. Diese Kombination ermöglichte ein für die Trennwirkung günstiges Temperaturgefälle zwischen Destillationsblase und Kolonnenkopf.
Druck: 15 mm (Die Druckregulierung erfolgte mit Hilfe eines Manostaten.)
Einsatz: 860 g
Abnahme: durchschnittlich 10 g / Stunde
Der Verlauf der Destillation wurde gaschromatographisch verfolgt.

Fraktion	Siedebereich	Abnahme	Zusammensetzung (gaschrom.)
1- 2	118-120°	je 20 g	flüssig, Keton, Dekalol (53) und bis zu 10 % Dekalol (75)
3- 7	120-120,5°	je 10 g	fest, Dekalol (53) und etwa 10 % Dekalol (75). Frakt. 4, Schmp. 44-46
8-10	120,5-121,5°	je 10 g	fest, Gehalt an Dekalol (75) nimmt zu. Frakt. 9, Schmp. 63°, 60 % Dekalol (75)
11-14	121,5-122°	je 30 g	Dekalol (75) mit wenig Dekalol (53)
15-18	122-122,5°	je 30 g	Dekalol (75) rein - fest -
19-20	122,5	je 30 g	fest, Dekalol (75) mit etwas cis-verknüpften Alkoholen (10 %)
21-23	122,5-126°	je 30 g	flüssig, Gemisch von Dekalol (75) und cis-ß-Dekalolen
24-27	126-127°	je 30 g	fest, Schmp. 104-105°, Dekalol (105) rein

$2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalol und $2^{c}9^{c}10^{c}$ Dekalol wurden praktisch rein erhalten. Beim $2^{t}9^{c}10^{t}$-Isomeren war zunächst nur eine weitgehende Anreicherung möglich.

Das $2^{t}9^{c}10^{c}$ Dekalol war nicht nachzuweisen, da eine gaschromatographische Trennung der beiden cis-ß-Dekalole nicht gelang.

2. Nach einigen technischen Änderungen wurden zur 2. Destillation 1600 g Dekalolgemisch eingesetzt.

Fraktion	Siedebereich	Abnahme	Zusammensetzung (Gaschrom.)
1- 2	101-102°	je 12 g	flüssig, Mischfraktion
3- 6	102-102,5°	je 15 g	fest, Dekalol (53) bis 3 % Verunreinigung an Dekalol (75)
7-10	103°	je 15 g	fest, Dekalol (53) + 5-7 % Verun.
11-15	103-104°	je 15 g	fest, Dekalol (53) + 10 % Verun.
16-17	104-105°	20 g	Gehalt an Dekalol (75) nimmt zu Fr. 17 ungefähr 30 %
22-23	106°	20 g	40 % Dekalol (53), 60 % Dekalol (75)
27-29	106-107°	20 g	50 : 50
38-44	107,5-110°	20 g	Dekalol (75) höchstens 3 % Verun.
45-54	110-112	25 g	Dekalol (75) höchstens bis 10% Verun.
55-58	112-114°	30 g	Übergang zu flüssigen Mischfraktionen

Dekalol (105) wurde in späteren Fraktionen (60-64) rein erhalten.
Die Destillation wurde dann beendet, wenn der Rückstand nur noch Dekalol (105) enthalten konnte.
Diese Destillation lieferte somit auch praktisch reines $2^t9^c10^t$ Dekalol

3. Destillation der trans-ß-Dekalole

Zur Destillation wurde eine Drehbandkolonne der Firma E. Haage mit einer Trennleistung von etwa 40 theoretischen Böden benützt.

a) Bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 120 (1 g je Stunde) wurden die bei C_2 erhaltenen Fraktionen 7 - 13 destilliert.
Einsatz : 76 g

Fraktion	Siedebereich (11,5 mm)	Zusammensetzung (gaschrom.)
1-27 (je 2,g)	120-121°	gaschromatographisch rein
27 (je 2 g)	121-121,5°	Dekalol (53) + 3 % (75)

Die Destillation wurde abgebrochen, sobald kein reines trans-ß-Dekalol (53) mehr überging.

b) Bei einer weiteren Destillation über die Drehbandkolonne wurden 56 g trans-ß-Dekalolgemisch eingesetzt, das aus der Reduktion von trans-ß-Dekalon mit Platinmohr in Eisessig-Salzsäure stammte.

Fraktion	Siedebereich (12 mm)	Zusammensetzung
1-18 (je 2 g)	124-125,5°	gaschromatographisch reines Dekalol (53)
19	126	3 - 4 % Verunreinigungen an Dekalol (75)
20-22	126-127	5 - 8 % Verunreinigungen an Dekalol (75)

D) Destillation des Gemisches der stereoisomeren ß-Dekalylacetete

Zur Darstellung der isomeren trans-ß-Dekalylacetate wurde das Ausgangsgemisch über die 1,5 m lange Füllkörper-Kolonne destilliert.

Einsatz: 1600 g; Rücklauf 1 : 30; Druck 11 mm; Siedebereich: 99-104

Fraktion	Abnahme	Zusammensetzung (gaschromatogr.)
1- 4	je 10-15 g	Vorlauf, Gemisch
5- 7	je 10-15 g	80 % trans-trans-ß-Dekalylacetat 20 % trans-cis-ß-Dekalylacetat
8-14	je 10-12 g	Acetat des Dekalols (53) praktisch rein
15-20	je 15-20 g	90 % trans-trans-ß-Dekalylacetat
21-30	je 30-35 g	Übergangsfraktion
31-38	je 30-35 g	Acetat des Dekalols (75) rein
39-45	je 30-35 g	trans-cis-ß-Dekalylacetat + 10-15 % cis-ß-Dekalylacetat

Bis Fraktion 30 waren geringe Mengen an Dekalol enthalten (gaschrom.). Die Acetate wurden daher durch Säulen-Chromatographie über Aluminiumoxyd gereinigt.

E) Säulenchromatographie der Acetatfraktionen des trans-trans-ß-Dekalols

a) Eingesetzt:

11 g; 250 g Al_2O_3 Woelm I neutral (Säule: 1,7 . 85 cm)

Als Elutionsmittel diente zunächst Petroläther 30 - 50. Da nach Durchsatz von 1,5 l noch kein Acetat im Eluat festzustellen war, wurde dem Petroläther 5 % Diäthyläther zugesetzt. Hierauf wurde nach Elution von 100 ml das Acetat erhalten. Dekalol wurde unter diesen Bedingungen nicht eluiert.

Ausbeute: 8,8 g $2^t9^c10^t$ Dekalylacetat (gaschrom. rein)

b) Eingesetzt:

74 g; 1500 g Al_2O_3 Woelm neutral (Säule: 3,4 . 1800 cm)

Ausbeute: 62,5 g $2^t9^c10^t$ Dekalylacetat (gaschrom. rein).

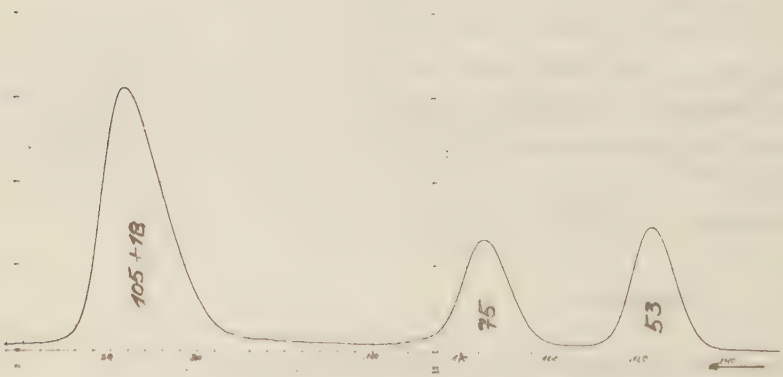
Die reinen stereoisomeren trans-ß-Dekalylacetate wurden einerseits direkt zur Pyrolyse-Reaktion eingesetzt (S.136), andererseits wurden daraus durch Verseifen reine Alkohole gewonnen.

F) Gaschromatographie

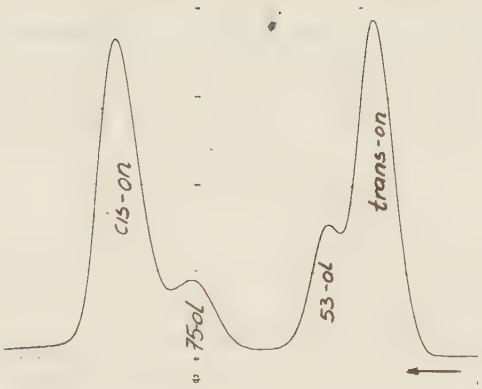
Zur qualitativen wie zur quantitativen Analyse von ß-Dekalolen und deren Essigsäureestern sowie der ß-Dekalone wurde eine 6 m K-Säule (Polyäthylenglykol 4000, 30 % auf Chromosorb R) verwendet.
Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer 116 E, Wärmeleitfähigkeitsdetektor 200°, Trägergas Helium 2,5 atü.

Die Dekalole wurden in methanolischer Lösung eingespritzt. Bei den trans-ß-Dekalolen wurde eine gute Trennung erreicht. Nicht getrennt wurden lediglich die beiden cis-ß-Dekalole vom Schmp. 105° und 18°, zu deren Identifizierung die I.R.-Spektroskopie herangezogen werden mußte.

Retentionszeiten:
trans-ß-Dekalon: 137'; cis-ß-Dekalon 164'; trans-trans-ß-Dekalol 142'; trans-cis-ß-Dekalol 160'; cis-ß-Dekalol (cis + trans) 196'.



Gaschromatogramm der stereoisomeren ß-Dekalole



Gaschromatogramm der isomeren Dekalone
und trans-ß-Dekalole

Bei der hohen Arbeitstemperatur wurden die Chromatographie-Säulen in relativ kurzer Zeit verbraucht, was zur Folge hatte, daß die Retentionszeiten der zu verschiedenen Zeiten analysierten Produkte nicht unmittelbar miteinander verglichen werden konnten. Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen war jedoch in jedem Falle eine sichere Zuordnung möglich. Auf die Angabe von Retentionszeiten wurde deswegen verzichtet. Zur quantitativen Auswertung wurden die planimetrierten Flächenwerte benützt. Die Brauchbarkeit dieser Methode ergab sich aus Vergleichsanalysen zusammengewogener Testgemische.

Gut getrennt wurden auch die beiden ß-Dekalone, die auf der Carbowax-Säule kürzere Retentionszeiten als die zugehörigen Alkohole zeigten. Unter den angewandten Bedingungen war aber die Trennung des trans-ß-Dekalons vom Dekalol (53) und des später kommenden cis-ß-Dekalons vom Dekalol (75) nicht vollständig (vgl. Gaschromatogr.).

Die Trennung der Essigsäureester zeigte ein ähnliches Bild wie die Alkohole. Doch wissen die beiden cis-ß-Dekalylacetate im Gegensatz zu den Dekalolen einen geringen Unterschied in den Retentionszeiten auf. Dies genügte zu einer schwachen Trennung, die zur Abschätzung der Mengenverhältnisse ausreichte.

Auf einer 50 m Kapillar-Säule wurde schließlich bei 120° und 1 atü N_2 auch eine vollständige Trennung der cis-Dekalylacetate erzielt (vgl. S.72). (Ret. Zeiten $2^t9^c10^t$-Acetat: 61,2'; $2^c9^c10^t$-Acetat: 71,5'
$2^t9^c10^c$-Acetat: 84,0'; $2^c9^c10^c$-Acetat: 87,5')

II. Reduktionsmethoden des trans-ß-Dekalons

1. Oxydation von trans-ß-Dekalol [94]

350 g reines trans-ß-Dekalol (75) suspendiert in einer Lösung von 235 g Kaliumdichromat und 1500 ml Wasser wurden unter langsamem Zutropfen von 235 ml conc. Schwefelsäure, wie beim bis-ß-Dekalol beschrieben oxydiert.

Ausbeute: 326 g = 94 % d. Th. Sdp.$_{13\ mm}$ = 108 - 109° (gaschrom. rein
n_D^{20} 1,4826 Lit. 1,4822 [26]

2. Katalytische Hiedrierung mit Platinmohr [97] in Eisessig-Salzsäure

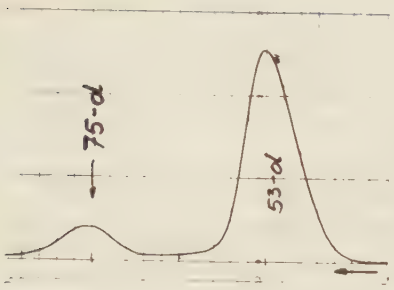
116 g trans-ß-Dekalon wurden in einem Gemisch von 300 ml Eisessig und 30 ml conc. Salzsäure gelöst und mit 3,8g Platinmohr, das durch 1/4 stündiges Schütteln mit Luft aktiviert worden war, hydriert. In 24 Stunden wurden 17,6 l Wasserstoff aufgenommen (ber.: 17,2 l)

Danach wurde mit 25 %iger Natronlauge neutralisiert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Zur Verseifung gebildeten Esters wurde mit 30 %iger wässriger methanolischer Natronlauge 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann aufgearbeitet.

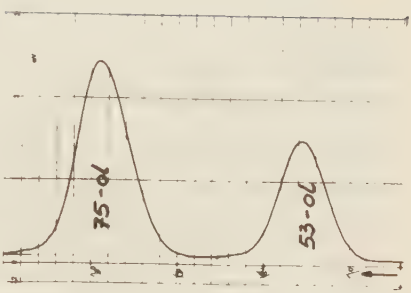
Ausbeute: 84 g = 71,2 % d. Th. Sdp.$_{18\ mm}$: 128 - 129°
Gaschrom. Analyse: 88 % trans-trans und 12 % trans-cis-ß-Dekalol

---

97) R. Willstätter und E. Waldschmitt-Leitz; Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 121(1921)



Gaschromatogramm
der katalytischen Hydrierung



Gaschromatogramm
der Meerwein-Ponndorf-Reduktion

3. Reduktion mit Aluminiumisopropylat nach Meerwein-Ponndorf-Verley[98]

Das nach LUND dargestellte Aluminiumisopropylat wurde entsprechend der Vorschrift von A. HUBELE [40] im Ölpumpenvakuum destilliert (Sdp_{12}: 128-130°).

a) Eine Lösung von 7,6 g trans-ß-Dekalon in 90 ml abs. Isopropylalkohol wurde innerhalb von 2 Stunden zu einer Lösung von 12 g Aluminiumisopropylat in 60 ml Isopropylalkohol getropft. Gebildetes Aceton wurde laufend im Gemisch mit etwas Isopropylalkohol (Ölbadtemperatur: $135^{+}5^{\circ}$) über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne abdestilliert. Nach 6,5 Stunden war in der Vorlage durch die Legal'sche Probe kein Aceton mehr nachweisbar. Hierauf wurde die Hauptmenge des Isopropylalkohols abdestilliert und das Alkoholat unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und 5 mal ausgeäthert.
Ausbeute: 7,1 g = 93,2 % d. Th.
Gaschrom. Analyse: 64,6 % trans-cis- und 35,4 % trans-trans-ß-Dekalol.

b) Isomerisierungsversuch unter den Bedingungen der Reduktion

3,8 g Dekalol in 75 ml wasserfreiem Isopropylalkohol gelöst, wurden mit 6 g Aluminiumisopropylat und 2 ml Aceton 6,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemperatur 135°).

---

98) W. Hückel und G. Näher; Chem. Ber. 91, 792 (1958)

Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Reduktionsansatz.

Gaschromatographische Analyse:	Ausgangsgemisch	nach d. Versuch
trans-trans-ß-Dekalol	88	84,5
trans-cis-ß-Dekalol	12	15,5

Es trat Isomerisierung zu 3,5 % ein.

Die Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion dürfte somit etwa 60 % $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalol und 40 % $2^{t}9^{c}10^{t}$ Dekalol ergeben.

4. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid [99)]

Einer siedenden Lösung von 1,9 g (0,05 Mol) Lithiumaluminiumhydrid (Merck) in 100 ml Äther abs. wurden innerhalb von 2 Stunden 7,6 g (0,05 Mol) trans-ß-Dekalon in 100 ml Äther abs. unter Rühren zugetropft. Hierauf wurde noch eine Stunde zum Sieden erhitzt, 12 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt und nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure aufgearbeitet.

Ausbeute: 7,3 g = 96 % d. Th.

Gaschrom. Analyse/ 88,7 % trans-cis- und 11,3 % trans-trans-ß-Dekalol

5. Reduktion mit Natrium in Äthanol

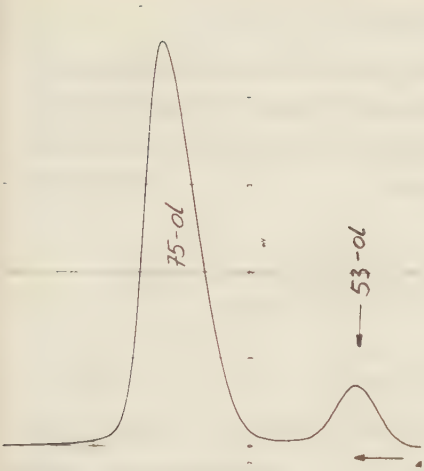
8 g trans-ß-Dekalon in 120 g wasserfreiem Äthanol gelöst, wurden innerhalb einer Stunde mit 12 g Natrium reduziert.

Ausbeute: 5,5 g = 68 % d. Th.

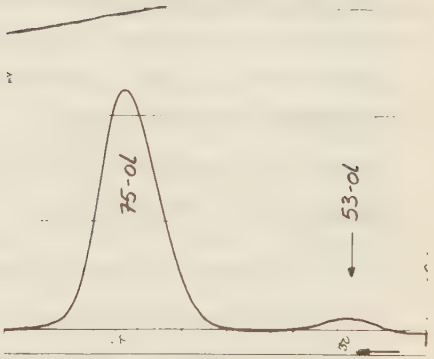
Gaschrom. Analyse: 95,5 % trans-cis- und 4,5 % trans-trans-ß-Dekalol.

---

99) nach Vorschrift von D. S. Noyce und D. B. Denney; J. Amer. chem. Soc. 72, 5743 (1950) und W. G. Dauben, G. J. Fonken und D. S. Noyce; ibid. 78, 2579 (1956)



Gaschromatogramm
der $LiAlH_4$-Reduktion



Gaschromatogramm
der Na/Alkohol-Reduktion

III. Isomerisierung der trans-ß-Dekalole

1. Gleichgewichtseinstellung mit Aluminiumisopropylat-Aceton

Die Umlagerungen wurden in einer mit Rückflußkühler versehenen und mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Apparatur bei einer Ölbadtemperatur von $115^{o}\pm 5$ unter Durchleiten von Stickstoff ausgeführt.

Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mit 2 n Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, anschließend 5 mal mit Äther extrahiert und die Ätherlösung 3 mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne abdestilliert.

a) Ansatz des trans-cis-ß-Dekalols

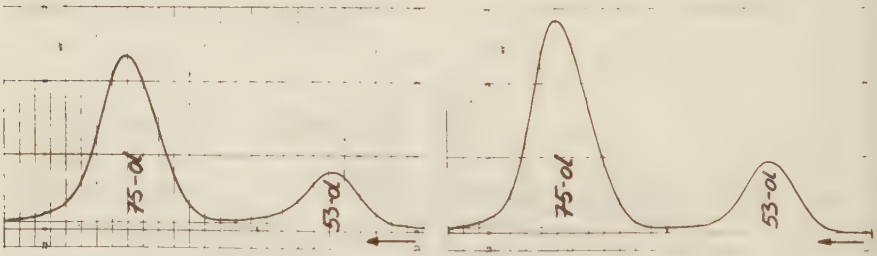
9,9 g (0,064 Mol) Dekalol (75), 4,56 g (0,0223) Mol) Aluminiumisopropylat, 57,8 ml Isopropylalkohol abs. und 15 Tropfen Aceton wurden 275 Stunden unter Rückfluß erhitzt, Während der Reaktion wurden täglich weitere 10 Tropfen Aceton zugesetzt.

Ausbeute: 7,7 g = 78 % d. Th.
Gaschromatographische Analyse: 21,4 % $2^t9^c10^t$ Dekalol und 78,6 % $2^c9^c10^t$ Dekalol.

b) Ansatz des trans-trans-ß-Dekalols

3.3 g (0,021 Mol) Dekalol (53) und 1,5 g (0,0074 Mol) Aluminiumisopropylat wurden mit 20 g Isopropylalkohol und 10 Tropfen Aceton in gleicher Weise 275 Stunden erhitzt.

Ausbeute: 2,7 g = 82 % d. Th.
Gaschromatographische Analyse: 21 % $2^t9^c10^t$ und $2^c9^c10^t$ 79 % Dekalol



Gaschromatogramme der Gleichgewichtseinstellung mit Aluminiumisopropylat

vom trans-trans-Dekalol (53) ausgehend vom trans-cis-Dekalol (75) ausgehend

2. Gleichgewichtseinstellung mit Natrium in Paraffin [100]

Die Gleichgewichtseinstellung wurde in Paraffinöl in der bei der Umlagerung mit Aluminiumisopropylat beschriebenen Apparatur ausgeführt. Da die Dekalole (vor allem das Dekalol (53)) in den Rückflußkühler sub-

---

100) vgl. W. Hückel und A. Hubele; Liebigs Ann. Chem. 613, 39 (1958)

limierten, wurden nach 10 Stunden 15 - 20 ml Dekalin hinzugefügt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Alkohole wurden dann aus dem Paraffinöl mit Wasserdampf übergetrieben, in Äther aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet.

a) Ansatz des trans-cis-ß-Dekalols (75)

7,5 g $2^c9^c10^t$-Dekalol wurden mit 1,5 g Natrium in 200 ml Paraffinöl (DAB 6) auf 200° erhitzt. Nach 75 Stunden wurde nochmals 1 g Natrium zugegeben. Die Reaktion wurde nach insgesamt 225 Stunden unterbrochen, aufgearbeitet und analysiert.

Ausbeute: 5,3 g = 71 % d. Th.

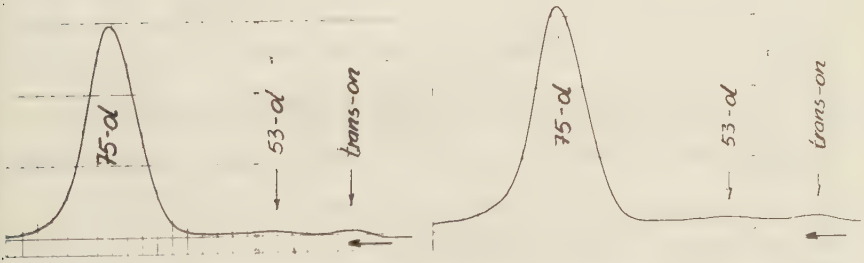
Gaschromatographische Analyse: Etwa 3 % trans-ß-Dekalon, 3 % $2^t9^c10^t$-und 94 % $2^c9^c10^t$-Dekalol.

b) Ansatz des trans-trans-ß-Dekalols

3 g trans-ß-Dekalol (53) wurden mit 0,5 g Natrium in 100 ml Paraffinöl auf 200° erhitzt. Nach 70 Stunden wurden nochmals 0,5 g Natrium zugegeben und nach 225 Stunden aufgearbeitet.

Ausbeute: 2 g = 70 % d. Th.

Gaschromatographische Analyse: 3 % trans-ß-Dekalon, 3 % $2^t9^c10^t$-und 94 % $2^c9^c10^t$-Dekalol.



Gaschromatogramme der Gleichgewichtseinstellung mit Natrium

Ansatz des trans-trans-Dekalols Ansatz des trans-cis-Dekalols

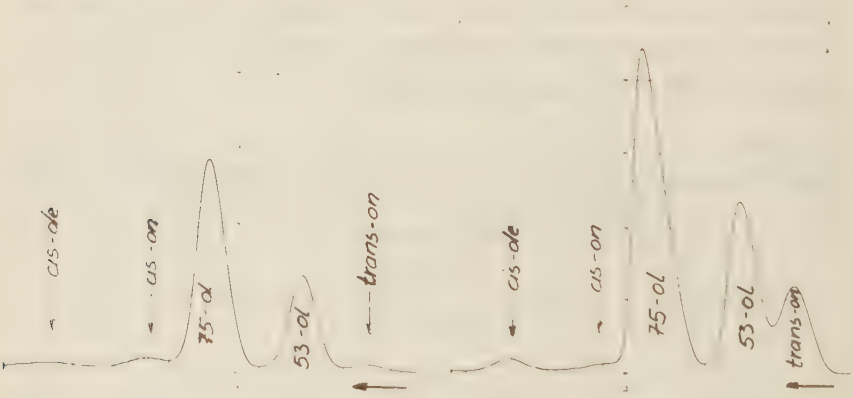
3. Gleichgewichtseinstellung mit Hydrierungskatalysatoren [6]

Die Isomerisierungen wurden in einem 2 l Schüttelautoklaven oder einem 1 l Rührautoklaven sowohl in Methanol als auch in Cyclohexan unter Wasserstoff von 20 - 30 at Druck ausgeführt.

5 - 6 g der reinen trans-ß-Dekalole wurden in 200 ml Methanol oder Cyclohexan gelöst und mit einem Gemisch von je 5 g KUMETAT- [101] und RANEY- [102] Nickel oder mit 10 - 15 g Kupferchromit [103] auf 180° erhitzt.

Für die Umlagerungen in Cyclohexan wurde das unter Methanol aufbewahrte RANEY-Nickel zuerst 5 mal mit Äthanol abs., dann 5 mal mit Cyclohexan dekantiert. Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß sich der mit Methanol behaftete Katalysator in der Reaktionslösung nicht suspendieren ließ.

Nach 60 - 80 Stunden Reaktionszeit wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum-Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch analysiert.



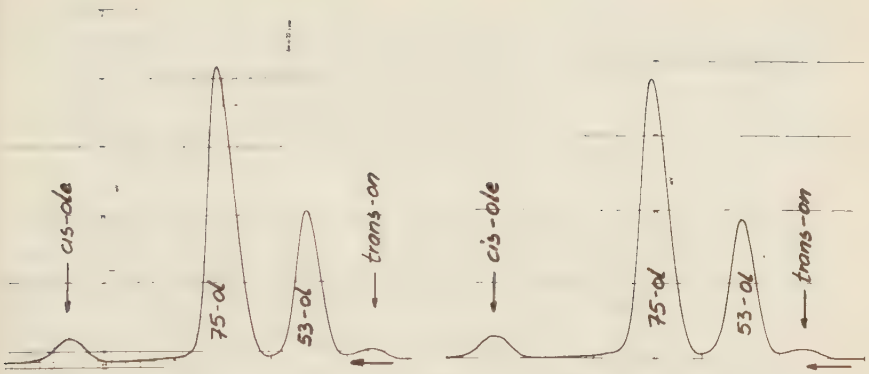
Gaschromatogramme der Gleichgewichtseinstellung mit Nickel in Methanol
Ausgangsprodukt trans-trans-Dekalol Ausgangsprodukt trans-cis-Dekalol

---

101) K. Kumetat, Diss. Greifswald (1932) vgl. auch Zit. 37a)

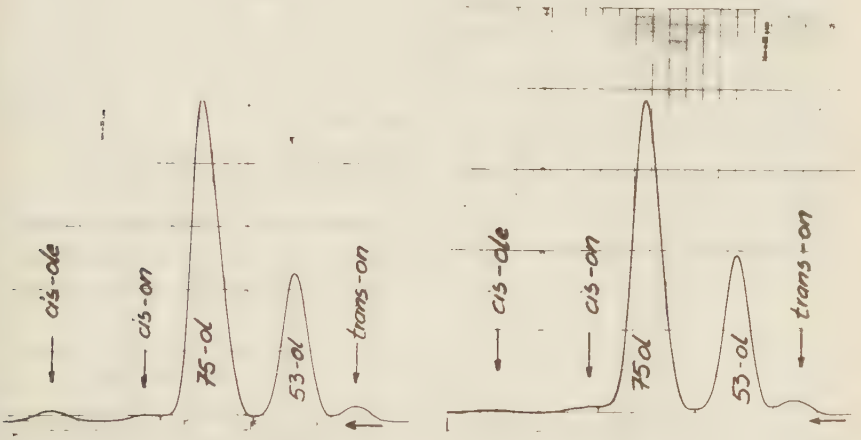
102) A.A. Pavlic und H. Adkins; J. Amer. chem. Soc. 68, 1471 (1946)

103) W.A. Lazier und H.R. Arnold, Org. Syntheses Col. Voll. II, 142 (1943)



Gaschromatogramme der Gleichgewichtseinstellung mit Nickel in Cyclohexan

Ausgangsprodukt: trans-trans-Dekalol Ausgangsprodukt: trans-cis-Dekalol



Gaschromatogramme der Gleichgewichtseinstellung mit Kupferchromit in Methanol

Ausgangsprodukt: trans-trans-Dekalol Ausgangsprodukt: trans-cis-Dekalol

Isomerisierung der trans-ß-Dekalole mit Hydrierungskatalysatoren

Ansätze	Katalysator	Dauer	Lösungsmittel	Temp.	Zusammensetzung			
					ß-Dekalon	$2^c9^c10^t$-	$2^t9^c10^t$-	$2\ 9^c10^c$-Dekalol
trans (53)	Kumetat-Ni	20 h	Methanol	180°	keine Umlagerung		(etwa 5 %)	
trans (53)	" + Raney-Ni	80 h	Methanol	180°	2,7	65,5	29,6	2,7
cis (75)	Kumetat-Ni	20 h	Methanol	180°	keine Umlagerung		(etwa 10 %)	
cis (75)	" + Raney-Ni	80 h	Methanol	180°	10,5	60	27,5	2
trans (53)	Raney-Ni	72 h	Cyclohexan	180°	5,5	63	29,5	2
cis (75)	Raney-Ni	72 h	Cyclohexan (dop. Menge)	180°	2	63	29	6
trans (53)	Kupferchromit	78 h	Methanol	180°	3,5	65	29,5	2
cis (75)	Kupferchromit	82 h	Methanol	180°	2,5	65,5	30,5	1,5

Im Verhältnis waren bei allen Gleichgewichtseinstellungen 31 - 32 % axiales Isomeres entstanden. Außerdem wurde stets eine geringfügige Umlagerung in die Reihe der cis-verknüpften Alkohole beobachtet.

IV. Basische Hydrolyse der sauren Succinate der stereoisomeren trans-ß-Dekalole

1. Darstellung der sauren Bernsteinsäureester

Zur Darstellung der sauren Succinate wurden 5,1 g Dekalol und 3,3 g Bernsteinsäureanhydrid 8 Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 200 ml eisgekühlte 15 %ige Sodalösung gegossen. Durch 2 maliges Ausschütteln mit Äther wurden neutraler Ester und nicht umgesetzter Alkohol entfernt. Das saure Succinat (sowie Bernsteinsäure) wurde nach dem Ansäuern der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure in Äther aufgenommen und die Ätherlösung über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus Petroläther 50 - 70 umkristallisiert. Noch enthaltene Bernsteinsäure läßt sich dabei abtrennen, da diese im Gegensatz zum sauren Bernsteinsäureester in Petroläther sehr schwer löslich ist.

Schmelzpunkte der 3 mal umkristallisierten sauren Bernsteinsäureester:

	Schmelzpunkte	Ausbeute
des Dekalols (53)	64-64,6 Lit: 64° [1)]	4,5 g = 53 % = 53,5 %
des Dekalols (75)	81-81,5 Lit: 81° [1)]	5 g = 60 % = 60 %

2. Meßtechnik

Die basische Hydrolyse wurde in wässriger Kalilauge, Natronlauge und 75 %iger alkoholischer Natronlauge [63)] ausgeführt.

Eine genau gewogene Menge der über Calciumchlorid getrockneten, sauren Succinate wurde in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Duran Glas 50 gebracht, der sich in einem auf 40° ± 0,05 einregulierten Thermostaten befand. Aus einer bei 40° geeichten Pipette wurden 200 ml auf 40° vorgewärmte 0,02 n Lauge hinzugefügt. Der Zeitpunkt, bei dem die Hälfte der Lauge zugegeben war, wurde als Nullpunkt der Meßreihe festgelegt.

Nach bestimmten Zeitintervallen wurden jeweils 20 ml der Reaktionslösung mit einer ebenfalls bei 40° geeichten Pipette entnommen und die überschüssige Lauge mit 0,02 n Salzsäure zurücktitriert.

Die Titration wurde mit dem Potentiographen E 336 der Fa. METROHM, Herisau / Schweiz ausgeführt.

Berechnung der Meßergebnisse:

a) Geschwindigkeitskonstante K

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung erfolgte nach folgender Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2{,}303 \cdot v}{n \cdot s_\infty} \cdot \log \frac{s_t \,(s_o - s_\infty)}{s_o \,(s_t - s_\infty)}$$

hierin ist:

t = Zeit in Minuten

v = Volumen der entnommenen Probe (20 ml bei 20°)

n = Normalität der Salzsäure

s_o = Verbrauch an Salzsäure für 20 ml Reaktionslösung zur Zeit t = o

s_t = Verbrauch an Salzsäure zur Zeit t

s_∞ = Verbrauch an Salzsäure nach Reaktionsbeendigung (Theoret. Endverseifung)

b) Fehlerrechnung

Der bei der Geschwindigkeitskonstanten angegebene mittlere Fehler wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$F_m = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (f)^2}{n(n-1)}}$$

f = Abweichung der Geschwindigkeitskonstanten von ihrem Mittelwert

n = Anzahl der Geschwindigkeitskonstanten

3. Meßreihen

aa) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols (75) bei t = 40° in $n_{/50}$ KoH.

Einwaage: 410,2 mg Ester

Normalität der Salzsäure: 0,02

Faktor der Salzsäure: 0,9952

Faktor der Kalilauge: 1,005

Menge der Lauge: v = 199,95 ml (umgerechnet auf ml $n_{/50}$ Lauge bei 20°)

s_o = 11,92; s_∞ = 3,85

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
26	9,81	26,96	1,155
37	9,16	35,14	1,146
50	8,45	43,93	1,17
65	7,86	51,36	1,165
88	7,1	60,77	1,17
115	6,5	68,32	1,163

Mittelwert: $k_{40} = (1,162 \pm 0,004)$

bb) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols (53) bei t = 40° in $n_{/50}$ KoH

Einwaage: 413,1 mg Ester

Maßlösungen s. o.

s_o = 1,86 s_∞ = 3,73

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
120	10,49	17,7	0,139
220	9,57	29,02	0,142
340	8,76	39,1	0,14
470	8,18	46,23	0,132
640	7,44	55,45	0,133
795	7,0	60,86	0,129
1100	6,22	70,58	0,131
1460	5,63	77,84	0,130

Mittelwert: $K_{40} = (0,135 \pm 0,002)$

cc) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols (75) bei t = 40° in $n_{/50}$ Natronlauge

Einwaage: 404,9 mg Ester

Normalität der Salzsäure: 0,02

Faktor der Salzsäure: 0,9932

Faktor der Natronlauge: 1

Menge der Lauge: v = 198,96 ml

s_o = 11,93 s_∞ = 3,96

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{l}{Mol \cdot min}$
37	9,09	36,53	1,14
50	8,44	44,69	1,15
65	7,85	52,22	1,156
88	7,15	59,74	1,149
116	6,5	69,28	1,161
147	5,95	76,19	1,18
190	5,54	81,83	1,147

Mittelwert: $K_{40} = (1,155 \pm 0,005)^{-1}$

dd) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols (53) bei t = 40° in $n_{/50}$ Natronlauge

Einwaage: 407,4 mg Ester

Maßlösungen: s.o.

s_o = 11,82 s_∞ = 3,86

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{l}{Mol \cdot min}$
104	10,73	15,13	0,133
222	9,61	29,09	0,14
317	9,08	35,82	0,131
421	8,35	44,92	0,139
500	8,0	49,42	0,137
658	7,37	57,26	0,137
847	6,93	62,75	0,128
1042	6,26	71,24	0,140

Mittelwert: $K_{40} = (0,136 \pm 0,002)$

ee) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols(75) in 75 %iger alkoholischer Natronlauge (75 Gew.%) bei t = 40°

Einwaage: 411,2 mg Ester

Normalität der Salzsäure: 0,02

Faktor der Salzsäure : 0,9932

Faktor der alkohol. Natronlauge : 0,8492

Menge der Lauge : v = 168,74 ml bei 20°

s_o = 8,78 s_∞ = 0,69

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
533	5,41	41,6	0,126
627	4,98	47,1	0,133
712	4,69	50,6	0,133
918	3,96	59,6	0,146

Mittelwert: K_{40} = (0,135 ± 0,004)

ff) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols(75) in 75 %iger alkoholischer Natronlauge bei t = 40°

Einwaage: 362,4 mg Ester

Normalität der Salzsäure : 0,02

Faktor der Salzsäure : 0,9932

Faktor der alkohol. Natronlauge : 0,8373

Menge der Lauge : v = 166,34 ml

s_o = 9,5 s_∞ = 2,37

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
364	7,01	35,79	0,12
432	6,821	38,6	0,114
572	6,06	49,24	0,128
682	5,63	55,28	0,134
813	5,12	62,56	0,145
937	4,97	64,66	0,135

Mittelwert: K_{40} = (0,129 ± 0,005)

gg) Verseifung des sauren Succinats des trans-ß-Dekalols(53) in 75 %iger alkoholischer Natronlauge bei t = 40°

Einwaage: 363,9 mg Ester

Normalität der Salzsäure: 0,02

Faktor der Salzsäure: 0,9898

Faktor der 75 %igen alkohol. Natronlauge : 0,8373

Menge der Lauge: v = 166,34

s_o = 9,47

s_∞ = 2,31

Zeit t in Min.	s_t (ml)	% Umsatz	K $\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
414	9,21	3,63	0,0121
829	8,81	9,22	0,0117
1777	8,03	20,0	0,0120
3090	7,04	33,9	0,0138
3988	6,63	39,4	0,0135
5106	6,22	45,4	0,0131
(6382	5,35	57,5	0,016)

Mittelwert: $K_{40} = (0,0127 \pm 0,0003)$

V. Solvolyse der p-Toluolsulfonate der stereoisomeren ß-Dekalole

A) Darstellung der p-Toluolsulfonate

Zur Darstellung der p-Toluolsulfonsäureester wurden die reinen Alkohole mit gereinigtem p-Toluolsulfochlorid (Schmp. 68 - 69°, Lit. 68°) in Pyridin umgesetzt.

Da die Löslichkeit der ß-Dekalole (vor allem das Dekalol (75)) und p-Toluolsulfochlorid in Petroläther 50 - 70 etwa gleich groß ist, beim Umkristallisieren des Rohprodukts also ein Überschuß von Alkohol schwer entfernt werden kann, wurde dieser nicht wie üblich im Überschuß verwendet.

1 Mol Dekalol wurde in 3 Mol Pyridin gelöst und unter Kühlen 1 Mol p-Toluolsulfochlorid zugegeben. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank wurde mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt, das ölige Produkt in Äther aufgenommen, die Ätherlösung zuerst mehrmals r it Bicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde der Äther im Vakuum abgezogen. Im Gegensatz zu den übrigen Toluolsulfonaten fiel der Ester des Dekalols (18) zuerst ölig an und war erst bei -20° zur Kristallisation zu bringen. Die erhaltenen p-Toluolsulfonate wurden jeweils 3 mal aus Petroläther 50 - 70 umkristallisiert.

Schmelzpunkte der p-Toluolsulfonsäureester:

Schmelzpunkt des		Schmelzpunkt gef.	Lit.	Ausbeute g Tosylat	%
$2^t9^c10^t$	Dekalols	110-111,2°	111° [104]	3,5	88
$2^c9^c10^t$	Dekalols	65- 65,8°	63° [104]	8,6	86
$2^t9^c10^c$	Dekalols	64- 64,5°	65° [105]	1,4	48,2
$2^c9^c10^c$	Dekalols	76,8 - 77,3°	78° [104]	4,3	72

Mischschmelzpunkt der p-Toluolsulfonate des $2^c9^c10^t + 2^t9^c10^c$ Dekalols 40-48

---

104) W. Hückel, Chem. Ber. 77, 806 (1944)

105) W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 533, 27 (1937)

B) Kinetik

1. Meßtechnik

Eine genau gewogene Menge der reinen p-Toluolsulfonate wurde in einem 100 ml Meßkolben in wasserfreiem Äthanol (geprüft mit Bleitetraacetat) gelöst und die Lösung auf 8 Ampullen verteilt. Nach dem Zuschmelzen wurden die Ampullen zur Zeit t = o in einen genau einregulierten Thermostaten eingebracht. Die Temperaturschwankungen betrugen maximal $\pm$ 0,05°.

Nach bestimmten Zeiten wurden aus einer Ampulle zur Bestimmung des Gesamtumsatzes und der Teilreaktion zum ungesättigten Kohlenwasserstoff je 5 ml entnommen.

Bestimmung der Gesamtreaktion:

In 5 ml der Reaktionslösung wurde die bei der Solvolyse entstandene p-Toluolsulfonsäure durch potentiometrische Titration mit n/50 Natronlauge bestimmt (Gerät: Potentiograph der Fa. METROHM).

Bestimmung der gebildeten Cyclo-Olefine:

Nach der Bestimmung der Gesamtreaktion wurden mit weiteren 5 ml der noch vorhandenen Reaktionslösung eine KAUFMANN-Titration [106] unter Verwendung eines Bromüberschusses (30-50%) durchgeführt. Dabei war zu berücksichtigen, daß durch das Lösungsmittel selbst etwas KAUFMANN-Lösung verbraucht wird. Aus diesem Grunde wurde stets eine Blindbestimmung ausgeführt.

Wegen der geringen Löslichkeit des p-Toluolsulfonats vom Dekalol (53) in Äthanol wurde in diesem Falle gleich im Thermostaten bei der zu messenden Temperatur gelöst und die Zeit berücksichtigt.

---

106) H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie, Berlin 1935, S. 23

2. Berechnung

Die Solvolyse der Tosylate folgt dem Gesetz einer monomolekularen Reaktion. Somit gilt zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

$$- \frac{dy}{dt} = K.Y$$

Durch Integration und Umformen erhält man die Gleichung in der zur Berechnung der Intervallkonstanten geeigneten Form:

$$K = \frac{2,303 (\log y_1 - \log y_2)}{t_2 - t_1} \quad \text{sec}^{-1}$$

y_1 = Konzentration des nicht umgesetzten Esters zur Zeit t_1

y_2 = Konzentration des nicht umgesetzten Esters zur Zeit t_2

Durch Bildung des arithmetischen Mittelwerts läßt sich aus den Intervallkonstanten die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion errechnen. Der bei den Intervallkonstanten angegebene mittlere Fehler wurde nach folgender Gleichung ermittelt:

$$F_m = \pm \sqrt{\frac{\sum (f^2)}{n (n-1)}}$$

f = Abweichung der Intervallkonstanten von ihrem Mittelwert

n = Anzahl der Intervallkonstanten

Aktivierungsenergie:

Die Aktivierungsenergie q läßt sich auf Grund der von ARRHENIUS aufgestellten Gleichung

$$\log K = H - \frac{q}{2,303 \; R \; T}$$

aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus 2 verschiedenen Temperaturen berechnen.

$$q = 4,56 (\log k_2 - \log k_1) \; \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 \cdot T_1}$$

3. Meßreihen

Meßreihe 1) p-Toluolsulfonat des Cyclohexanols

Die Darstellung erfolgte nach Kurz. (Schmp.: 44,5-44,8°)

Temperatur: 50°

Einwaage: 594,0 mg/100 ml Äthanol wasserfrei

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 10 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$ (sec^{-1})
1640	7,21	12,1	1,71759	1,32
3845	15,55	26,2	1,64197	1,32
5500	21,33	36	1,58058	1,42
7060	26,07	43,8	1,52362	1,40
8250	29,16	49,1	1,48058	1,39
10065	33,27	56	1,41714	1,35
11130	35,51	59,8	1,37822	1,40
12195	37,49	63,1	1,34064	1,35

Mittelwert: k_{50} : $(1,37-0,014)\ 10^{-6}$ (Lit. $1,38 \cdot 10^{-6}$ [3), 8)]

Meßreihe 2) p-Toluolsulfonat des $2^c9^c10^t$ Dekalols (Schmp.: 66°)

Temperatur: 50°

Einwaage: 518,0 mg/100 ml Äthanol wasserfrei

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$ (sec^{-1})	unges. Kohlenwasserst. abs. %	rel. %
4970	3,75	14,5	1,34518	5,26	6,31	41
8930	7,03	27,1	1,27600	5,36	10,7	39,5
13010	9,45	36,5	1,21617	5,63	13,69	37,5
16965	11,41	44,2	1,16107	5,48	16,62	37,6
19835	12,78	49,35	1,11793	5,57	18,95	38,4
23095	14,14	54,84	1,07041	5,57	21,5	39,2
26975	15,62	60,3	1,00199	5,78	24,36	40,4
44735	20,1	77,6	0,76345	5,4	33,2	42,8

Mittelwert: k_{50} : $(5,52 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$ MW.: 40

(Lit.: [37a)] k_{50} : $(3,97-0,02) \cdot 10^{-7}$) (Lit.: [37a)] 60 %)

Meßreihe 3a) p-Toluolsulfonat des $2^c9^c10^t$ Dekalols (Schmp.: 66°)

Temperatur: 60°

Einwaage: 306,2 mg / 100 ml wasserfr. Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 10 ml	Umsatz %	log y_1	$k_1 \cdot 10^6$ (sec^{-1})
1000	3,36	10,9	1,43553	1,94
2250	7,16	23,3	1,37633	2
3700	10,73	35	1,29425	2,1
4820	13,12	42,9	1,24304	1,78
5360	14,31	46,7	1,21245	2,15
7160	17,29	56,5	1,12483	1,87
7560	17,86	58,5	1,10585	1,95

Mittelwert: k_{60} : $(1,97 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$

(Lit.[37a]) k_{60} : $(1,47 - 0,04) \cdot 10^{-6}$

Meßreihe 3b) p-Toluolsulfonat des $2^c9^c10^t$ Dekalols (Schmp.: 66°)

Temperatur: 60°

Einwaage: 577,3 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 10 ml	Umsatz %	log y_1	$k_1 \cdot 10^6$ (sec^{-1})
1250	8,38	14,5	1,69329	2,09
2250	13,06	22,6	1,65002	1,66
3200	17,86	30,9	1,60065	2,0
4250	22,67	39,3	1,54481	2,0
5900	28,71	49,7	1,46270	1,91
8120	35,97	62,3	1,33766	2,1

Mittelwert : K_{60} : $(1,96 \pm 0,06) \cdot 10^6$

Aktivierungsenergie: $q_{60/50}$ = 27,6 kcal

Meßreihe 4) p-Toulolsulfonat des $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalols (Schmp.: 66°)

Temperatur: 70°

Einwaage: 619,6 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 10 ml	Umsatz %	log y_1	$k_1 \cdot 10^6$ (sec^{-1})
900	18,3	29,5	1,64008	6,5
1200	24,02	38,8	1,57910	7,0
1550	28,46	45,9	1,52504	6,0
1750	30,8	49,7	1,49332	6,1
1850	32,03	51,9	1,47611	6,6
1990	33,33	53,8	1,45682	7,4
2150	35,42	57,2	1,42390	6,3

Mittelwert: k_{70} : $(6,67 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$

Aktivierungsenergie $q_{70/60}$ = 27,6 kcal

Meßreihe 5) p-Toluolsulfonat des $2^{t}9^{c}10^{t}$ Dekalols (Schmp.: 111°)

Temperatur: 40°

Einwaage: 286,1 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_1 \cdot 10^7$ (sec^{-1})	unges. Kohlenwasserst. abs. %	rel. %
4975	2,56	17,87	1,07004	6,6	-	-
9585	4,59	32,1	0,98767	6,88	25,84	80,5
13880	6,01	42,0	0,91908	6,11	33,39	79,5
17000	7,08	49,5	0,85914	7,4	38,4	77,6
19670	7,95	54,47	0,80346	6,46	43,06	79,05
23980	8,81	61,58	0,74036	6,56	49,51	80,4
26555	9,4	65,7	0,69108	7,28	52,76	80,3
30860	10,17	71,05	0,61700	6,6	-	-

Mittelwert: k_{40} : $(6,75 \pm 0,15)\ 10^{-7}$ M.W.: 79,6

Meßreihe 6) p-Toluolsulfonat des $2^t0^c10^t$ Dekalols (Schmp.: 111°)

Temperatur: 50°

Einwaage: 588,7 mg/100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$ (sec^{-1})	unges. Kohlenwasserst. abs.%	rel.%
1080	4,4	15	1,39863	2,5	-	-
2340	8,63	29,3	1,31827	2,44	-	-
2940	10,44	35,5	1,27875	2,54	25,67	72,3
4055	13,49	45,8	1,20276	2,6	34,99	76,4
5125	16,0	54,4	1,12840	2,68	41,34	76
5725	17,1	58,8	1,09132	2,4	49,23	75,54
7880	18,0	64,6	1,05843	2,4	51,97	76,2
10805	22,61	76,8	0,83506	2,41	59,6	77,6

Mittelwert k_{50} : $(2,5\text{-}0,012)\ 10^{-6}$ M.W. 7676

Aktivierungsenergie $q_{50/40}$ = 26,2 kcal

Meßreihe 7) p-Toluolsulfonat des $2^t9^c10^t$ Dekalols (Schmp.: 111°)

Temperatur: 60°

Einwaage: 484,8 mg/10 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$ (sec^{-1})	unges. Kohlenwasserst. abs.%	rel.%
390	4,19	17,3	1,30211	8,1	12,72	73,5
720	7,15	29,5	1,23274	8,05	22,89	77,6
1035	9,76	40,3	1,15077	8,8	31,14	77,28
1215	10,97	45,2	1,12287	8,02	-	-
1510	12,88	53,1	1,05538	8,79	39,4	74,2
1935	15,08	62,3	0,96190	8,5	48,3	77,55
2265	16,51	68,1	0,88818	8,52	50,82	74,63
2955	18,78	77,5	0,73719	8,44	58,44	75,4

Mittelwert k_{60} : $(8,4 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$ M.W. 75,7

Aktivierungsenergie $q_{60/50}$ = 25,84 kcal

Meßreihe 8) p-Toluolsulfonat des $2^t9^c10^c$ Dekalols (Schmp.: 64°)

Temperatur: 50°

Einwaage: 48,56 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$ (sec^{-1})	unges. Kohlenwasserst. abs.%	rel.%
970	2,95	13,46	1,27830	2,48	-	-
2025	5,28	24,08	1,22141	2,07	15,35	64,4
3045	7,26	33,1	1,16643	2,07	20,4	60,6
4130	9,15	41,7	1,10653	2,11	23,4	56
4915	10,4	47,6	1,06183	2,19	30,4	63,9
5755	11,62	53,1	1,01326	1,01	35,8	66,5
6785	12,94	59,03	0,95390	2,2	38,8	65,9
8055	14,37	65,5	0,87869	2,11	40,3	61,5
9780	15,88	72,3	0,78161	2,16	46,5	64,3

Mittelwert k_{50} : $(2,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ M.W. 63

(Lit.[37a]) k_{50} : $(5,69 \pm 0,015) \cdot 10^{-6}$ (Lit.[37a]: 47 %)

Meßreihe 9) p-Toluolsulfonat des $2^t9^c10^c$ Dekalols (Schmp.: 64°)

Temperatur: 60°

Einwaage: 428,2 mg / 10 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I 10^6$	unges. Kohlenwasserst. abs.%	rel. %
341	3,33	15,54	1,25744	8,26	8,7	56
558	4,88	22,8	1,21827	6,91	14,9	63,4
858	6,88	32,1	1,16227	7,17	20,2	63,1
1083	8,11	37,9	1,12418	6,53	24,6	65
1398	9,8	46,3	1,06483	7,66	31,8	68,7
1779	11,62	54,2	0,99100	7,06	34,6	64,1
2271	13,55	63,3	0,89542	7,46	40,5	64
2523	14,37	67,1	0,84788	7,24	44,5	66,9
3268	16,24 1	75,9	0,71349	6,92	50,5	66,7

Mittelwert k_{60} : $(7,12 - 0,22)\ 10^{-6}$ M.W.: 64,2

Aktivierungsenergie $q_{60/50}$ = 25,82 kcal

(Lit.[37a]) k_{60} : $(2,04 \pm 0,04)\ 10^{-6}$ (Lit.[37a]: 55,1)

Meßreihe 10) p-Toluolsulfonat des $2^t9^c10^c$ Dekalols (Schmp. : 64°)

Temperatur: 70°

Einwaage: 206,12 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 10 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^5$
103	3,48	16,88	1,23376	2,76
198	5,52	26,78	1,17803	2,25
323	7,94	38,5	1,1 380	2,28
463	10,06	48,8	1,02325	2,21
543	11,42	55,4	0,96332	2,8
635	12,52	60,77	0,90795	2,31
728	13,46	65,31	0,85431	2,24
948	15,35	74,46	0,72099	2,32

Mittelwert $k_{70} : (2,26 \pm 0,022) \cdot 10^{-5}$

Aktivierungsenergie $q_{70/60} = 25,96$ kcal

Meßreihe 11) p-Toluolsulfonat des $2^c9^c10^c$ Dekalols (Schmp.: 77°)

Temperatur: 60°

Einwaage: 431,1 mg / 100 ml wasserfreies Äthanol

Zeit in Minuten	mg umges. Ester in 5 ml	Umsatz %	log y_1	$k_I \cdot 10^6$	unges. Kohlenwasserst. abs.%	rel.%
358	4,51	21,05	1,23172	10,92	13,6	65,8
513	6,2	29	1,18539	11,25	17,4	60
668	7,47	34,9	1,14891	9,3	-	-
823	8,8	41,1	1,10585	10,6	27,4	66,8
1044	11,03	51,5	1,02243	9,98	31,8	61,8
1133	11,89	55,5	0,98543	11,08	34,8	62,6
1355	13,01	60,74	0,93197	10,16	37,6	61,9
1583	13,96	65,26	0,87967	8,1	42	64,3
2353	17,21	80,38	0,63799	12,05	49,5	61,5

Mittelwert $k_{60} : (10,38 \pm 0,39) \cdot 10^{-6}$ M.W. 63,5

(Lit.[37a]) $k_{60} : (10,15 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$ (Lit.[37a] : 83 %)

C) Darstellung von Vergleichssubstanzen für die präparative Methanolyse und Isopropylat-Spaltung der trans-ß-Dekalyltosylate

1. Oktaline

Alle sechs Oktaline standen zumindest in Gemischen zur Verfügung. An reinen Kohlenwasserstoffen wurden durch Pyrolyse cis- und trans-Δ 1,2-Oktalin sowie cis-Δ 2,3 eigens dargestellt. Das letztere war neben cis-Δ 1,2 und einem Gemisch der trans-Oktaline auch bei der präparativen gaschromatischen Trennung des Oktalingemisches aus der Pyrolyse der ß-Dekaloylacetate erhalten worden.

Gleichzeitig gelang es H. WAIBLINGER [70] reines cis- und trans-Δ 2,3 Oktalin auf eindeutige Weise (Diensynthese) zu gewinnen.

Außerdem waren von Arbeiten über die α-Dekalole [+] Gemische von Δ1,9-Δ 9,10- und trans Δ 1,2 Oktalin vorhanden, deren I.R.-Spektren wie auch das des cis Δ 1,2-Oktalins bekannt waren [107].

Die I.R.-Spektren der selbst hergestellten Oktaline wurden aufgenommen und mit den von H. WAIBLINGER erhaltenen, sowie mit den in der Literatur beschriebenen verglichen.

Die zum Nachweis geeigneten Schlüsselbanden waren (in cm^{-1}):
beim trans Δ 1,2 Oktalin: 1026, 1018, 878, 785, 669;
beim trans Δ 2,3 Oktalin: 1162, 992, 935, 760.
(Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff)

2. Dekalylmethyläther

Die Darstellung der Methyläther der trans-ß-Dekalole erfolgte aus den reinen Alkoholen mit Diazomethan unter Bortrifluorid-Zusatz [108].

Anmerkung:

+) Herrn Dr. D. MAUCHER [50] danke ich für die Überlassung der Vergleichssubstanzen.

107) vgl. auch A.C.Cope, R.J.Cotter und G.R.Roller; J. Amer. chem.Soc. 77, 3594 (1955)

108) E.Müller und W.Rundel, Z. Angew. Chemie 70, 105 (1958)

Das Diazomethan wurde unmittelbar vor seiner Verwendung aus Nitrosomethylharnstoff freigesetzt [109)]

Nach Zusatz von 2 ml Bortrifluoridätherat wurde unter Rühren zu der eisgekühlten, ätherischen Dekalollösung ein 90 - 100 %iger Überschuß an Diazomethanlösung langsam zugetropft. Anschließend wurde nach einstündigem Rühren vom ebenfalls gebildeten Polymethylen abfiltriert, die Ätherlösung je 2 mal mit 2n Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet.

Zur Entfernung nicht umgesetzten Alkohols wurde das Reaktionsprodukt nach Abdestillieren des Lösungsmittels über Natrium destilliert.

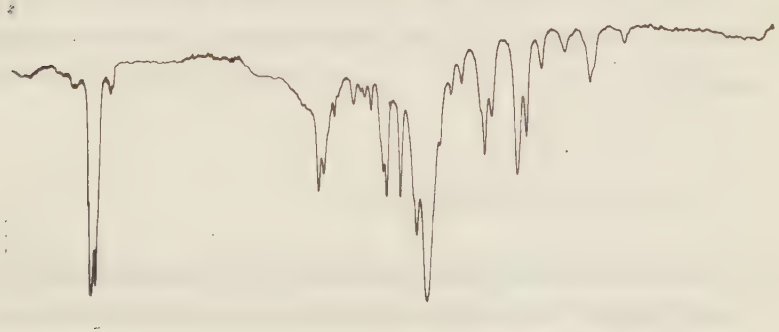
Von den so gaschromatographisch rein erhaltenen Dekalylmethyläthern wurden die physikalischen Konstanten bestimmt und I. R. -Spektren aufgenommen.

a) 7,7 g (50 m Mol) trans-ß-Dekalol (75), gelöst in 125 ml Äther abs. wurden mit einer aus 15 g (98 m Mol) Nitrosomethylharnstoff erhaltenen Diazomethanlösung zum Methyläther umgesetzt.

Ausbeute: 2,8 g = 33 % d. Th.

Sdp.: 90° d_4^{20}: 0,9277 n_D^{20}: 1,4700 MR_D: 50,61 (ber.: 50,24)

Analyse: $C_{11}H_{20}O$ (168,28) 3,518 mg : 10,14 mg CO_2, 3,18 mg H_2O; 78,65 % C ber. 78,51 % und 12,12 % H ber. 11,98 %



I. R. -Spektrum des trans-cis-ß-Dekalylmethyläthers

---

109) Gattermann-Wieland, Praxis d. org. Chemikers, Walter de Gruyter & Co. Berlin 1954, S. 235

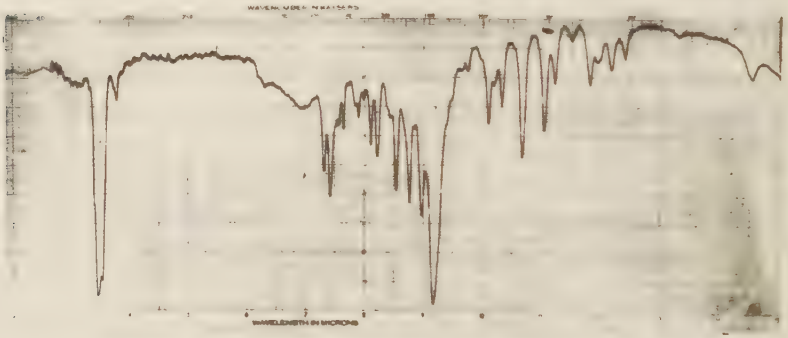
b) Zur Darstellung des Methyläthers vom trans-ß-Dekalol (53) wurde von 10 g (77 m Mol) Dekalol (53) ausgegangen, das mit einer aus 20 g (130 m Mol) Nitrosomethylharnstoff erhaltenen Diazomethanlösung versetzt wurde.

Ausbeute: 3,7 = 33 % d. Th.

Sdp.$_{12}$: 86,5°, d_4^{20} : 0,9338, n_D^{20} : 1,4723, MR_D : 50,49 (ber. 50,24)

Analyse: 4,741 mg: 13,65 mg CO_2, 5,05 mg H_2O;

78,57 % C ber. 78,51 % und 11,92 % H ber. 11,98 %.



I. R. -Spektrum des trans-trans-ß-Dekalylmethyläthers

Aus Versuchen in der trans-α-Dekalolreihe standen α-Dekalyläther sowie die beiden tert. Dekalyläther und deren I. R. -Spektren zur Verfügung [50].

3. Analyse der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte der Großansätze und der Isopropylat-Spaltung wurden qualitativ und quantitativ gaschromatographisch untersucht.

a) Vollanalyse

Das Oktalin-Ätherverhältnis ließ sich mit einer 6 m langen Carbowax-Säule (Molgew. 4000) bei 175° und 2,5 atü He bestimmen (Wärmeleitfähigkeitsdetektor).

Mit Hilfe mehrerer eingewogener Vergleichsanalysen konnte nach Planimetrieren und Vergleich der so erhaltenen Flächenwerte die Analysenmethode überprüft werden.

(Beispiel: Gemisch gewogen: 49 % Oktalin 51 % Dekalylmethyläther
Gemisch analysiert: 50,3 % " 49,7 % "

Die Chromatogramme ergaben gleichzeitig das genaue Verhältnis der Dekalylmethyläther und annähernd das der Oktaline.

b) Analyse der Äther

Die isolierten Dekalylmethyläther wurden gaschromatographisch wie bei der Vollanalyse beschrieben, analysiert. Das gleichartige Verhalten der Äther wurde an Hand zusammengewogener Testgemische festgestellt. Außerdem erfolgte eine qualitative Analyse durch I. R. -Spektroskopie.

c) Analyse der Oktaline

Zur gaschromatographischen Bestimmung des Verhältnisses der entstandenen Oktaline (trans Δ 1,2 und trans Δ 2,3) wurde eine 50 m lange mit Polypropenglykol belegte Kapillar-Säule benützt.

Die Durchführung der Analyse erfolgte wie bei der Pyrolyse (S.137) beschrieben.

Einen qualitativen Nachweis der Reaktionsprodukte ergab wie bei den Äthern die I. R. -Spektroskopie.

D) Durchführung und Aufarbeitung der präparativen Ansätze

Als Lösungsmittel diente wasserfreies Methanol (geprüft mit Bleitetraacetat). Das Calciumcarbonat (Merck) wurde vor seiner Verwendung 5 Stunden lang bei 120° getrocknet.

Der Reaktionskolben befand sich in einem auf $60^{o}\pm 0,05$ erwärmten Thermostaten und war mit Rückflußkühler ($CaCl_2$-Rohr) und Rührer versehen. Nach etwas mehr als 10 Halbwertszeiten wurde die Reaktion unterbrochen und die entstandenen Produkte aufgearbeitet.

Als Halbwertszeiten für die Methanolyse wurde jeweils etwa ein Drittel der bei der Äthanolyse festgestellten Halbwertszeiten angenommen. (In Methanol verläuft die Solvolyse von Cyclohexyltosylaten ungefähr 3 - 3,5 mal so schnell wie in Äthanol).

Das nach beendeter Reaktion durch Filtrieren abgetrennte Calciumcarbonat wurde mit Methanol und Petroläther Sdp. 30-35° nachgewaschen, die Reaktionslösung auf das Doppelte mit Wasser verdünnt und anschließend die Lösung 10 mal mit insgesamt etwa 1,5 l Petroläther Sdp. 30-35° extrahiert. (Der hier verwendete Petroläther war aus niedersiedendem Petroläther Sdp. 30-50° durch Destillation über eine Füllkörperkolonne herausfraktioniert worden.) Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 65 cm lange Füllkörperkolonne (Rücklauf etwa 1 : 10) wurden die Reaktionsprodukte sofort gaschromatographisch untersucht.

Danach wurde über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Von diesen Fraktionen wurden außer Gaschromatogrammen zur weiteren Identifizierung die I. R. -Spektren aufgenommen.

1. Methanolyse des $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalyltosylates

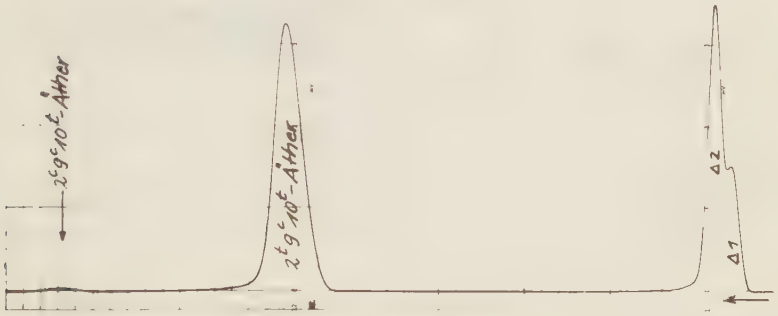
61,2 g (0,2 Mol) trans-cis-ß-Dekalyltosylat (Schmp. 65-65,2°) wurden in 1200 ml wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit 45 g Calciumcarbonat versetzt.

Reaktionstemperatur: $60^{o}\pm 0,05$

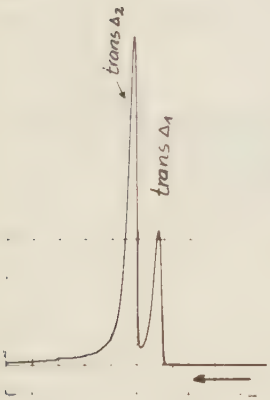
Reaktionsdauer: 12 Tage

Gaschromatographische Analyse:

Das Reaktionsprodukt bestand aus 42 % Oktalingemisch und 58 % ß-Dekalylmethyläther. Letzterer lag zu 99 % als $2^t9^c10^t$ Dekalyläther vor, etwa 1 % war unter Konfigurationserhaltung entstanden.



Gaschromatogramm des Methanolyse-Produkts aus dem trans-cis-Dekalyltosylat

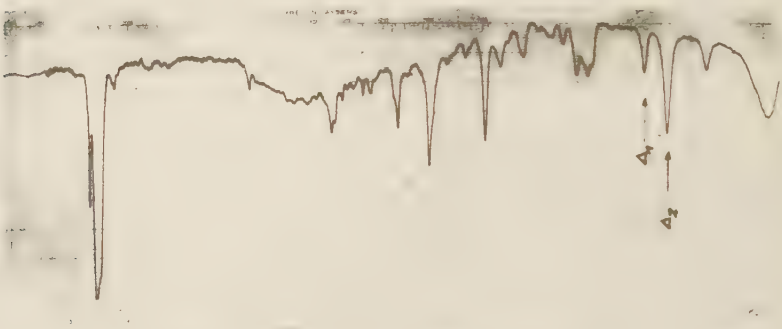


Gaschromatogramm der Oktalinfraktion

Analyse: Das Oktalingemisch bestand aus 29 % trans $\Delta_{1,2}$ und 71 % trans $\Delta_{2,3}$ Oktalin

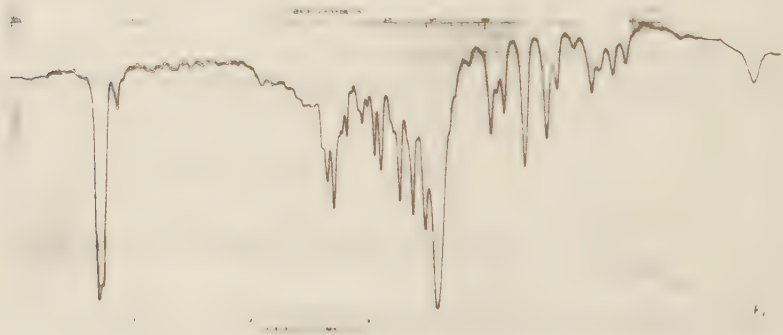
Nach Zusatz von 20 g Paraffin (Sdp.: 200-360°) wurde das Reaktionsprodukt zur I. R. -spektroskopischen Untersuchung fraktioniert destillisiert.

Vorlauf:	0,5 g	Siedebereich (12 mm) bis 60°
Fraktion 1:	7,0 g	Siedebereich (12 mm) 59,6-60° Oktalinfraktion
Fraktion 2:	10,5 g	Siedebereich (12 mm) 60-86° Oktal. + Äther
Fraktion 3:	8,4 g	Siedebereich (12 mm) 86-86,2 Methylätherfraktion



I. R. -Spektrum der Oktalinfraktion

Das I. R. -Spektrum der Oktalinfraktion zeigte nur Banden des trans $\Delta_{2,3}$- und etwas schwächer die des trans $\Delta_{1,2}$ Oktalins.



I. R. -Spektrum der Methylätherfraktion

Im Spektrum der Methylätherfraktion waren nur Banden des $2^t9^c10^t$-Dekalylmethyläthers sichtbar.

2. Methanolyse des $2^t9^c10^t$ Dekalyltosylates

77 g (0,25 Mol) trans-trans-ß-Dekalyltosylat (Schmp. 110-111°) wurden in 1500 ml wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit 57 g Calciumcarbonat versetzt.

Reaktionstemperatur: $60^o \pm 0,5$

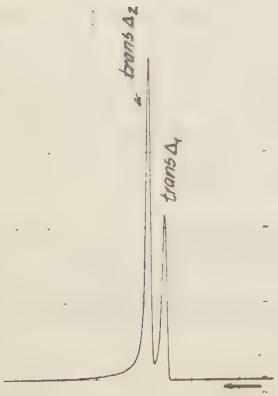
Reaktionsdauer: 4 Tage

Gaschromatographische Analyse:

Die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts betrug 76,5 % Oktalingemisch und 23,5 % Dekalylmethyläther

Beim Methyläther waren 98 % vom $2^c9^c10^t$ Dekalol und etwa 2 % unter Konfigurationserhaltung entstanden.

Gaschromatogramm des Methanolyse-Produkts aus dem trans-trans-Dekalyltosylat



Gaschromatogramm der Oktalinfraktion

Analyse: Das Oktalingemisch bestand aus 32,7 % trans-$\Delta_{1,2}$- und 67,3 % trans-$\Delta_{2,3}$ Oktalin.

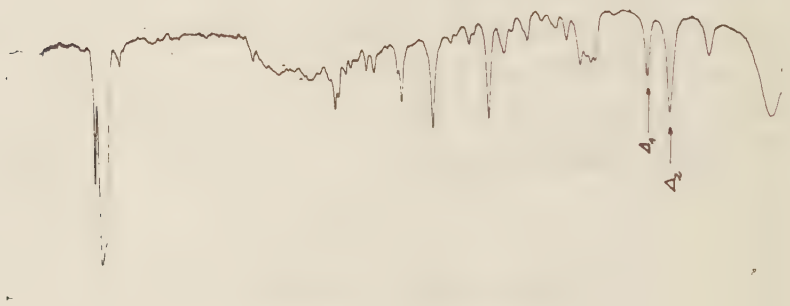
Das Reaktionsprodukt wurde nach Zusatz von 20 g Paraffin für die I. R.-spektroskopische Untersuchung fraktioniert destilliert.

Vorlauf: 0,4 g Siedebereich (12 mm) bis 60^{o}

Fraktion 1: 12,2 g Siedebereich (12 mm) $60\text{-}61^{o}$ Oktalinfraktion

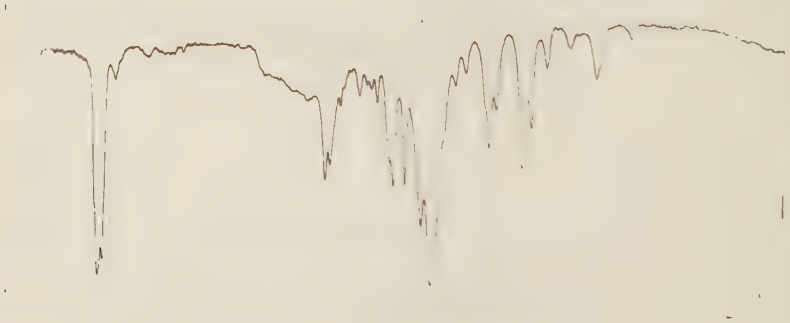
Fraktion 2: 12,0 g Siedebereich (12 mm) $61\text{-}90^{o}$ Oktal. + Äther

Fraktion 3: 4,9 g Siedebereich (12 mm) $90\text{-}90,5^{o}$ Ätherfraktion



I. R. -Spektrum der Oktalinfraktion

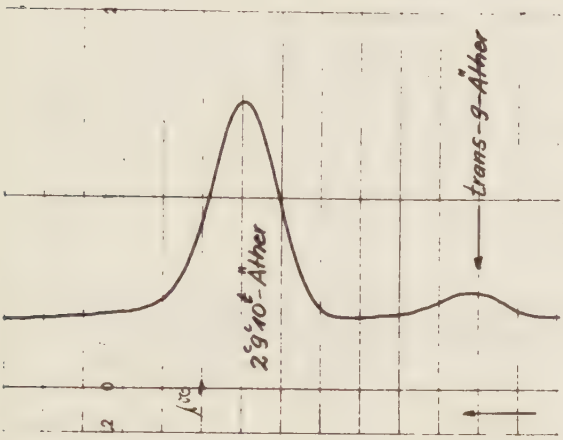
Das I. R. -Spektrum der Oktalinfraktion war identisch mit dem des Methanolyseansatzes vom $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalyltosylat.



I. R. -Spektrum der Methylätherfraktion

Im Spektrum der Methylätherfraktion waren nur Banden des $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalylmethyläthers sichtbar.

Im Gaschromatogramm war außerdem in geringer Menge (0,5 %) eine Substanz mit der Retentionszeit des trans-tertiär Dekalylmethyläthers zu sehen.



Gaschromatogramm des-trans-9-Dekalylmethyläthers

3. Abspaltung von p-Toluolsulfonsäure aus dem $2^t9^c10^t$ Dekalyltosylat mit Natriumisopropylat

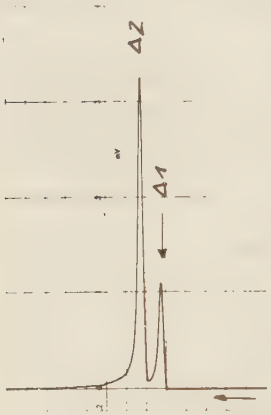
4 g Natrium wurden unter Rühren in 40 ml wasserfreiem Isopropylalkohol gelöst. Dazu wurden 6 g trans-trans-ß-Dekalyltosylat (Schmp.: 110-111°) gegeben und 12 Stunden auf 120° erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit etwa 500 ml Wasser verdünnt und die alkoholische Lösung 8 mal mit Petroläther 30-50 extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge wurden mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über die oben beschriebene Kolonne wurde das Reaktionsprodukt über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert und analysiert.

Die gaschromatogr. Analyse ergab 25,4 % trans $\Delta_{1,2}$ und 74,6 % trans $\Delta_{2,3}$ Oktalin (vgl. Abb. S.122).

Ausbeute: 1,8 g = 60 % Sdp.: (12 mm): 60°

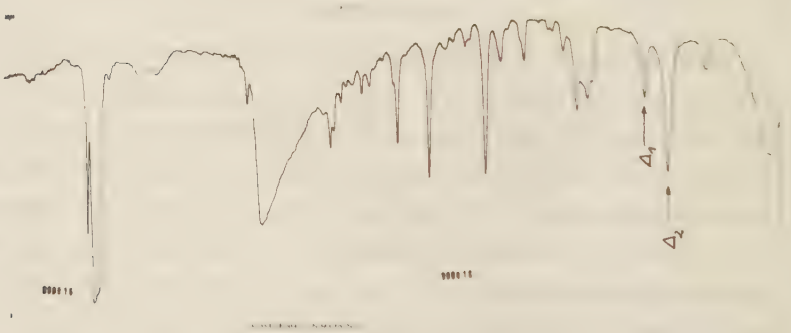
Im Gaschromatogramm wurde zudem ein weiteres Reaktionsprodukt (etwa 15 %) festgestellt, das durch Destillation weitgehend vom Oktalin abgetrennt werden konnte.

Ausbeute: 0,5 g Sdp.$_{13}$: 109-110°



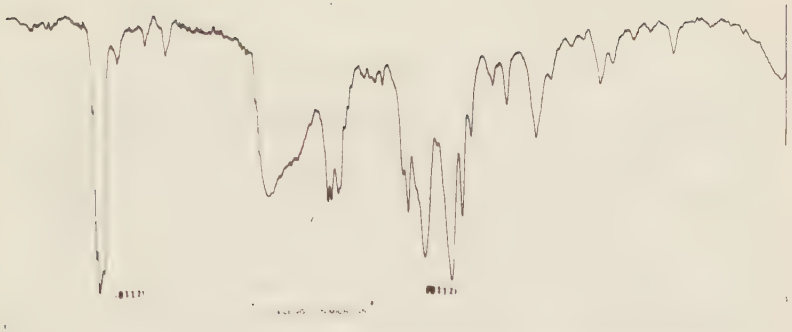
Gaschromatogramm

Oktalinfraktion der Isopropylatspaltung.
Analyse: 25,4 % trans $\Delta_{1,2}$ und
74,6 % trans $\Delta_{2,3}$ Oktalin



I. R. -Spektrum der Oktalinfraktion

Im I. R. -Spektrum waren nur Banden des trans Δ 1- und trans Δ 2 Oktalins enthalten. Die Intensität der Banden war praktisch die gleiche wie bei der Oktalinfraktion der beiden Methanolysegroßansätze.



I.R. -Spektrum des bei der Isopropylatspaltung entstandenen "Isopropyläthers"

Nach dem I.R. -Spektrum scheint es sich bei dem noch entstandenen Reaktionsprodukt um Dekalyl-Isopropyläther zu handeln, da sowohl auf eine geminale Dimethylgruppe hinweisende Banden bei 1360 und 1376 cm^{-1} als auch solche im Bereich der γ-(C-O-C) Äther-Schwingungen bei 1110 cm^{-1} vorhanden sind. Auch das Verhalten bei der Gaschromatographie läßt sich in dieser Richtung deuten, da die Retentionszeit des "Isopropyläthers" zwischen den Alkoholen und den Methyläthern lag.

VI. Dipolmomentmessungen

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit dem Dipolmeter Typ DM 01 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Weilheim/Obbay. bestimmt. Zur Dichtebestimmung diente ein 2 ml Langhalspyknometer (4. Dezim. $\pm$ 2 Einheiten) und die Bestimmung der Brechungsindices erfolgte mit Hilfe eines ABBEE-Refraktometers der Fa. ZEISS.

Der zur Eichung der Meßzelle (Typ DFL 1) verwendete Di-n-Butyläther würde über Natrium frisch destilliert. Von der Fa. MERCK mit höchstem Reinheitsgrad erhältliche Eichflüssigkeiten (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan) wurden vor der Verwendung über LINDE-Molekularsieb Typ 4a getrocknet.

1. Berechnung

Die Dipolmomente wurden nach DEBYE [34] berechnet:

$$\mu = 0{,}01281 \sqrt{T\,(P_2 - MR_D)}$$

hierin ist:

T = absol. Temperatur

P_2 = Totalpolarisation der Lösung (g/Mol) bei unendlicher Verdünnung

MR_D = Molrefraktion

Die Totalpolarisation ergibt sich nach HALVERSTADT-KUMLER [110] aus:

$$\lim_{x_2 \to o} P_2 = \frac{\varepsilon_{1,2} - 1}{\varepsilon_{1,2} + 1} (m_2 v_1 + m_2 \beta) + \frac{3\alpha v_1}{(\varepsilon_1 + 2)^2} = m_1$$

Index 1 bezieht sich auf das Lösungsmittel, Index 2 auf die aufgelöste Substanz.

f = Molenbruch m = Molekulargewicht $1/v = d$ = Dichte

ε = Dielektrizitätskonstante

für gilt: β:

$$\alpha = \left(\frac{d\varepsilon}{dx_2}\right)_{x_2 = o} \qquad \beta = \left(\frac{dv}{dx_2}\right)_{x_2 = o}$$

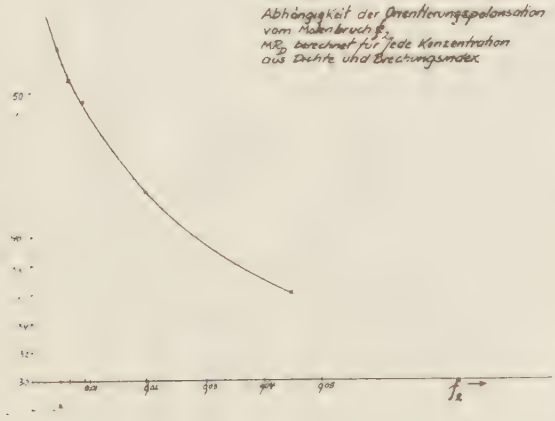
Für die Molrefraktion gilt:

$$\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 1} \cdot \frac{m_1 (1-x_2) + m_2 x_2}{d_{1,2}} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 1} \cdot \frac{m_1 (1 - x_2)}{d_1} \quad MR_D \cdot x_2$$

n = Brechungsindex

Die Orientierungspolarisation wurde außerdem mit Hilfe der theoretischen Molrefraktion berechnet (vgl. Tabelle).

Die Theoretische Molrefraktion wurde aus den Atomrefraktionen berechnet [111].



---

110) J. F. Halverstadt und W. D. Kumler; J.Amer. chem. Soc. 64, 2988 (1942)

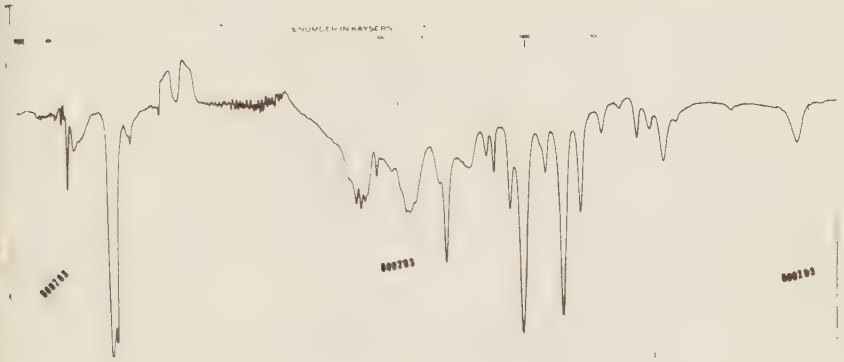
111) Refraktometrisches Hilfsbuch; W. A. Roth, F. Eisenlohr und F. Löwe; Walter de Gruyter & Co. Berlin, 2. Auflage (1952)

Dipolmomentmessungen des $2^t9^c10^t$ Dekalols in Schwefelkohlenstoff bei 20,0°

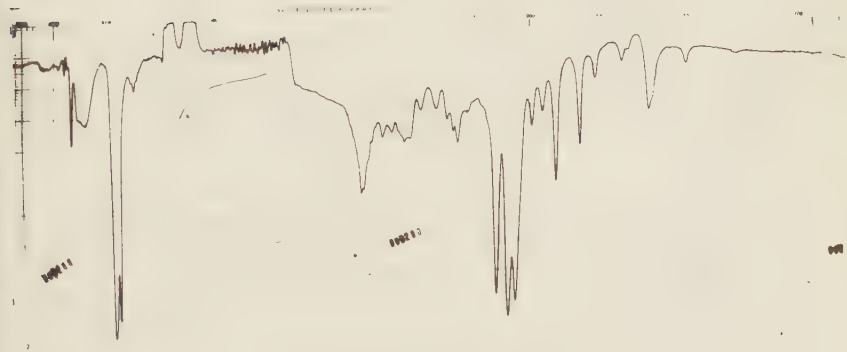
MR_D = 45,51 (ber.)

Substanz	Lösungsmittel	f_2	$\varepsilon_{1,2}$	$d_{1,2}$	n_D^{20}	MR_D (gem.)	P_2	P_2-MR_D (gem.)	P_2-MR_D (theor.)	μ
5,91957	62,46477	0,04469	2,7834	1,23071	1,6103	46,163	82,233	36,07	36,72	1,32
3,13553	44,96829	0,03327	2,7613	1,23764	1,6134	46,069	85,452	39,38	39,94	1,38
2,14427	52,65404	0,01971	2,7290	1,24756	1,6192	47,352	90,512	43,16	45,00	1,44
0,84493	45,32317	0,009119	2,6948	1,25604	1,6233	48,810	98,191	49,38	52,68	1,54
0,62397	47,06026	0,006502	2,6844	1,25800	1,6240	48,588	99,508	50,92	54,00	1,56
0,48290	48,80410	0,00486	2,6805	1,25940	1,6253	57,728	105,846	53,12	60,34	1,60
CS_2			2,6525	1,26366	1,6263					1,62

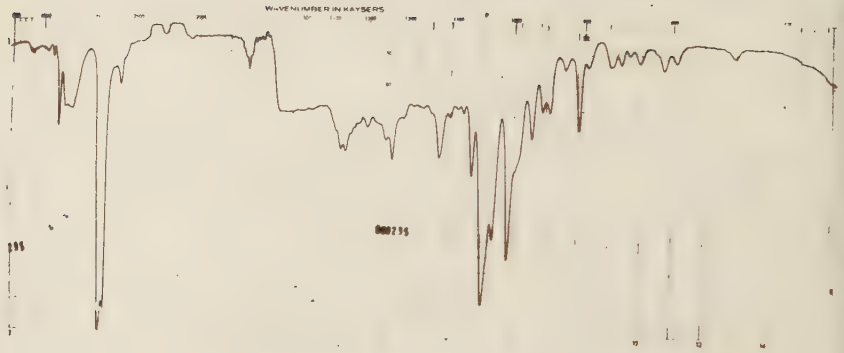
VII. Die I. R. -Spektren der ß-Dekalole und der mit HCl beeinflußten trans-ß-Dekalyl-Methyläther



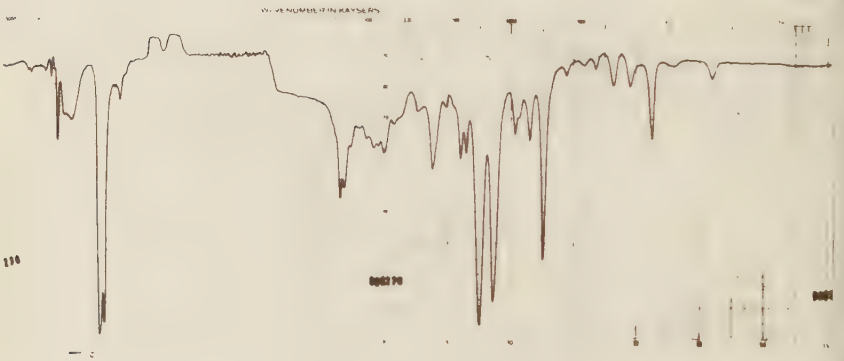
trans-trans-ß-Dekalol in CS_2



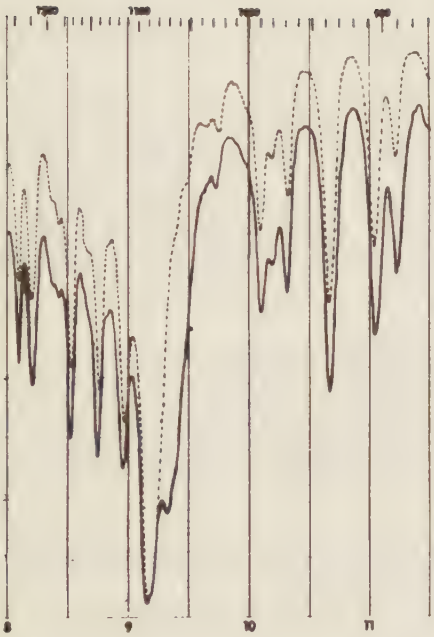
trans-cis-ß-Dekalol in CS_2



cis-trans-δ-Dekalol in CS_2

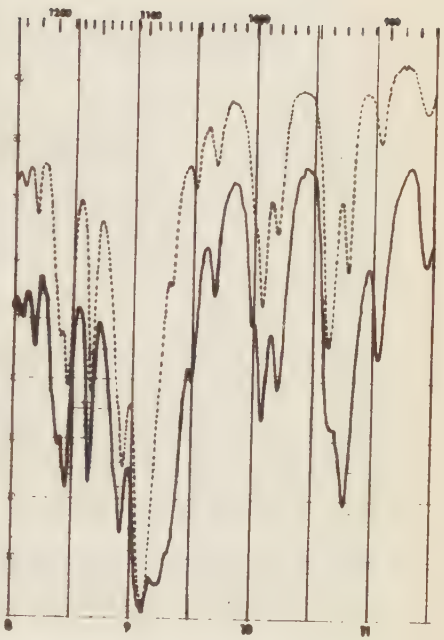


cis-cis-δ-Dekalol in CS_2



$2^t9^c10^t$ Dekalylmethyläther

--- ohne HCl
—— mit HCl



$2^c9^c10^t$ Dekalylmethyläther

--- ohne HCl
—— mit HCl

VIII. Pyrolyse alicyclischer Acetate

A) Darstellung der Acetate

3 - 5 g der reinen Alkohole wurden mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und 1 - 2 g wasserfreiem Natriumacetat 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbad $150 \pm 5^{\circ}$). Danach wurden 20 ml Wasser zugegeben, 15 min. unter Umschütteln im siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter das Öl von der wässrigen Phase abgetrennt. Letztere wurde 5 mal mit Äther extrahiert, die Ätherlösung zuerst mit 10 %iger Natriumbicarbonatlösung, dann mit Wasser neutral gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die in praktisch quantitativer Ausbeute erhaltenen Acetate destilliert, der Brechungsindex bestimmt und das I.R.-Spektrum aufgenommen.

Eine Probe vom Essigsäureester des Dekalols (18) wurde außerdem mit Acetylchlorid in Dimethylanilin dargestellt [112].

1. Essigsäureester der Dekalole

Acetat des	Schmp.	Siedepunkt	n_D^{20}	d_4^{20}	d_4^{20} Lit. [35]	MR_D
$2^c9^c10^t$ +)	-	123,5-124,0 (16)	1,4703	0,9910	0,990	55,36
$2^t9^c10^t$ +)	-	118,0-118,5 (14)	1,4725	0,9992	0,998	55,13
$2^c9^c10^c$	29,7-30,2	123,0-123,5 (13)	1,4780	1,0131	1,015	54,88
$2^t9^c10^c$	-	121 (12)	1,4782	1,0146	-	54.78
$1^c9^c10^t$	29,0-29,5	111,0-112,0 (12)	1,4733	-	0,999	55,15
$1^c9^c10^c$	-	123,0-124,0 (13)	1,4801	-	1,019	54,73

Anmerkung:

+) Die Alkohole wurden von Herrn Dipl. chem. H. WAIBLINGER [70] freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

112) vgl. A.T. Fiore, News Capsule (Essential Oil Ass. of USA 1, (1943) Nr. 15)

2. Essigsäureester der 3-Methylcyclohexanole [113]

cis-3-Methylcyclohexylacetat: $Sdp._{12}$: 68° n_D^{20} : 1,4362 +)

trans-3-Methylcyclohexylacetat: $Sdp._{12}$: 66° n_D^{20} : 1,4381 +)

3. Essigsäureester der 2-Methylcyclohexanole [113]

cis-2-Methylcyclohexylacetat: $Sdp._{12}$: 66-66,5° n_D^{20} : 1,4398

trans-2-Methylcyclohexylacetat: $Sdp._{12}$: 68° n_D^{20} : 1,4379

4. Essigsäureester der 3-tert. Butylcyclohexanole [114]

cis-3-tert. Butylcyclohexylacetat: $Sdp._{12}$: 105° n_D^{20} : 1,4530

trans-3-tert. Butylcyclohexylac.: $Sdp._{12}$: 100° n_D^{20} : 1,4505

5. Essigsäureester der 2-tert. Butylcyclohexanole

a) Darstellung der Alkohole

Als Ausgangssubstanz stand ein Hydrierungsprodukt des 2-tert. Butylphenols zur Verfügung [115], das gaschromatographisch außer nicht hydriertem 2-tert. Butylphenol aus 3 gut trennbaren Substanzen bestand. Die mit der kürzesten Retentionszeit überwog, während die dritte nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Die Trennung des Gemisches

---

Anmerkung:

+) Die physikalischen Konstanten sind aus K.D. Thomas Diss. Uni. Tübingen 1961, entnommen.

---

113) Herrn Dr. K.D. Thomas sei für die Überlassung der Acetate, der 2-Methylcyclohexanole, sowie der Methylcyclohexene auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

114) Herrn Dr. K. Thiele [46] danke ich für die Überlassung der Alkohole

115) Die Hydrierung wurde von Herrn Dipl.chem. R. Hähnle ausgeführt

durch Drehbanddestillation ergab als Hauptprodukt 2-tert-Butylcyclohexanon, etwa 10 % relativ reines cis-2-tert.-Butylcyclohexanol und etwa 15 % 2-tert.-Butylphenol.

Aus dem cis-2-tert.-Butylcyclohexanol wurde der Essigsäureester dargestellt, der im Gegensatz zum Ester des trans-Isomeren kristallisiert und so rein erhalten werden konnte. Trans-2-tert-Butylcyclohexanol wurde durch Reduktion mit Natrium und Alkohol aus Ketonfraktionen der Drehbanddestillationen dargestellt.

Drehbanddestillation:

Einsatz: 60 g Rücklauf etwa 1 : 100

Keton: 14 Fraktionen (36 g) Sdp.$_{36}$: 108°, n_D^{20} 1,4574, Lit. n_D^{25}=1,4579 [116]

cis-Alkohol: 2 Fraktionen (5,9g) Sdp.$_{36}$: 114,5°, Schmp. 53,6-54,0° Lit. 56,8-57,7°

trans-Alkohol: 3 Fraktionen (7g) Sdp.$_{38}$: 128°

Zwischenfraktionen: 5,5 g

b) cis-2-tert. Butylcyclohexanol

Das cis-Isomere wurde über den kristallisierenden Essigsäureester weiter gereinigt.

Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther 50 - 70 des mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wie üblich dargestellten Esters ergab ein Produkt vom Schmp. 33,8 - 34,2°(Lit. 34,5-35,4) [116] (gaschrom. rein).

c) trans-2-tert.-Butylcyclohexanol

16 g 2-tert.-Butylcyclohexanon in 245 ml siedendem wasserfreiem Äthanol wurden mit 23 g Natrium reduziert. Nach dem Neutralisieren mit Schwe-

---

116) H.L. Goering, R.L. Reeves und H.H. Espy, J. Amer. chem. Soc. 78, 4929 (1956)

felsäure und verdünnen mit Wasser wurde in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne weitgehend abdestilliert.

Das im Eisschrank auskristallisierte Produkt wurde 4 mal aus Petroläther 50 - 70 umkristallisiert.

Ausbeute: 6 g = 37 % d. Th. Schmp.: 85,4 - 85,6° (Lit. 84,4 - 85°)[116]

d) cis-2-tert.-Butylcyclohexylacetat: Schmp.: 33,8-34,2°
trans-2-tert.-Butylcyclohexylacetat: $Sdp._{13}$: 91,5-92° n_D^{20}: 1,4540

6. Essigsäureester des Menthols und Neomenthols

a) Menthylacetat: $Sdp._{12}$: 101° n_D^{20}: 1,4464

b) Neomenthylacetat:

Das zur Verfügung stehende Neomenthol enthielt noch etwas Menthol. Es wurde das Acetat dargestellt und dieses durch 3 maliges Umkristallisieren aus Petroläther 50 - 70 gereinigt.

Ausbeute: 17,5 g = 65 % d. Th. Schmp.: 37,1-37,3° (Lit. 37,2-37,8°)[117]

Geruch der Acetate:

Auffallend ist die Ähnlichkeit des Geruchs vom trans-3-tert.-Butylcyclohexylacetat mit dem des Acetats vom α-Dekalols (49). (Rosenstrauch ähnlich, beim tert. Butylester jedoch etwas schwächer).

Allgemein erinnern die α-Dekalole im Geruch an 1,3 substituierte Cyclohexanole, während die β-Dekalole mehr den 1,4 substituierten ähneln.

---

117) O. Zeitschel und H. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2303 (1926)

B) Diskussion der I. R. -Spektren

In den I. R. -Spektren der Acetate sind stets intensive Banden bei etwa 2900 K (ν-C-H-Schwingung), bei etwa 1750 K (Estercarbonyl), zwischen 1340 und 1380 K sowie bei etwa 1240 (für Essigsäureester charakteristisch) zu sehen. Außerdem sind in jedem Falle starke Banden zwischen 1000 und 1050 K vorhanden.

Bei den axialen Acetaten trat im Bereich von 1110 - 1150 K eine scharfe Bande mittlerer Intensität auf, die bei dem entsprechenden äquatorialen Isomeren mehr oder weniger stark nach längeren Wellenlängen hin verschoben zu sein scheint. Auch bei den zwischen 1000 und 1060 K auftretenden Banden zeigte sich in ihrer Gesammtheit ein - allerdings geringer - Unterschied. zwischen den axialen und äquatorialen Isomeren. Hier sind es die axialen Verbindungen bei denen die Banden nach längeren Wellen hin verschoben erscheinen. Weiterhin besitzen die axialen Isomeren jeweils eine Bande mittlerer Intensität zwischen 950 und 960 K, für die eine entsprechende Absorption der äquatorialen Isomeren nicht zu finden war.

Im Bereich von 800 - 1250 K unterscheiden sich die Spektren der verschiedenen Verbindungen ganz erheblich. Da hier aber auch die Gerüstschwingungen auftreten ist eine Zuordnung der einzelnen Banden schwierig.

C) U. V. -Spektren der Essigsäureester der isomeren trans-ß-Dekalole und 3-Methylcyclohexanole

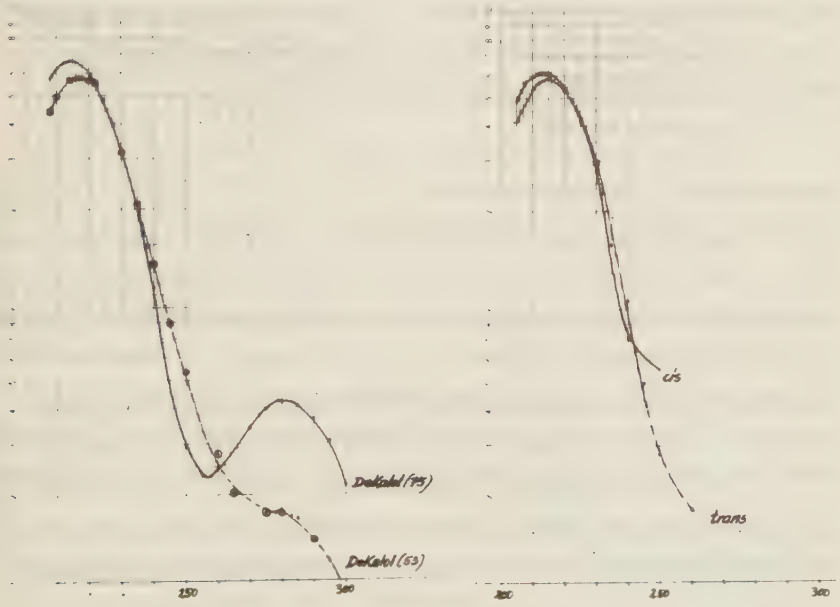
a) trans-ß-Dekalylacetate

$2^{c}9^{c}10^{t}$ -ß-Dekalylacetat: Einwaage 0,0456 g in 10 ml n-Hexan
Schichtdicke 1 cm

$2^{t}9^{c}10^{t}$ Dekalyltosylat: Einwaage 0,0651 g in 10 ml n-Hexan
Schichtdicke 1 cm

b) 3-Methylcyclohexylacetate

cis-3-Methylcyclohexylacetat: Einwaage 0,04 g in 10 ml n-Hexan
trans-3-Methylcyclohexylacetat: Einwaage 0,0293 g in 10 ml n-Hexan
Schichtdicke jeweils 1 cm



U. V. -Spektren

der trans-ß-Dekalylacetate der 3-Methylcyclohexylacetate

Zu den physikalischen Konstanten der 3-substituierten Cyclohexylacetate

Nach der Regel von R. B. KELLY [118] sollte bei 1,3-substituierten Cyclohexanderivaten die trans-Form die höhere Dichte und höheren Brechungsindex als die cis-Verbindung besitzen.

Die ß-Dekalyl- und 3-Methylcyclohexylacetate entsprechen der Regel. Die Acetate der 3-tert.-Butylcyclohexanole deuten jedoch auf eine Ausnahme hin. Die Wiederholung der Acetatdarstellung bestätigt aber, daß bei den 3-tert.-Butylcyclohexylacetaten das trans-Isomere den niedrigeren Brechungsindex aufweist.

D) Durchführung der Pyrolyse

Die Essigsäureester wurden in einer Pyrolyseapparatur mit nachgeschalteter Kühlfalle bei 450° im schwachen Stickstoffstrom umgesetzt [119]. Die Tropfgeschwindigkeit war dabei so bemessen, daß in 15 - 20" ein Tropfen zugegeben wurde.

Aufarbeitung des Pyrolyseprodukts:

Das in Äther aufgenommene Pyrolyseprodukt wurde mit Wasser und mehrmals mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach dem Ausäthern der vereinigten völlig neutralisierten wässrigen Flüssigkeiten wurden die gesammelten Ätherauszüge mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und die Cyclo-Olefine ohne Kolonne über Natrium destilliert. Von den destillierten mit Ausbeuten von etwa 65 % erhaltenen Produkten wurden in jedem Falle sogleich die I. R.-Spektren aufgenommen.

Zur Ermittlung einer günstigen Reaktionstemperatur wurde das als Ausgangsprodukt dieser Arbeit dienende ß-Dekalylacetatgemisch pyrolysiert.

---

118) R. B. Kelly, Canad. J. of Chem. 35, 149 (1957)

119) vgl. Zit. 9, außerdem W. Kraus, Dissertation Universität Tübingen 1962

Die Temperatur von 450° erwies sich als geeignet, da bei der gaschromatischen Analyse nur wenig nicht umgesetztes Acetat festzustellen war. Sämtliche Pyrolysen wurden daher bei 450° ausgeführt.

Die Analyse der bei der Pyrolyse erhaltenen Cyclo-Olefingemische wurde gaschromatographisch und durch I. R. -Spektroskopie vorgenommen.

E) Pyrolyseprodukte

1. Pyrolyse der Dekalylacetate

a) Analyse der Oktaline (vgl. S.115)

Auf einer 6 m K-Säule (Carbowax 4000, Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer 116 Thermistor). wurde bei 150° und 2,5 atü Helium eine vollständige Trennung der cis Δ 1,2 und cis Δ 2,3 -Oktaline untereinander, sowie von den trans-Isomeren erreicht. Eine vollständige Trennung der beiden trans-Oktaline voneinander wurde jedoch auf dieser Säule nicht erzielt. Trotzdem war eine grobe quantitative Auswertung möglich.

Aus dem Pyrolyseprodukt des ß-Dekalylacetatgemisches wurden cis Δ1,2-, cis Δ2,3 - und ein Gemisch der beiden trans - Oktaline präparativ gaschromatographisch abgetrennt und von den einzelnen Fraktionen I. R. -Spektren aufgenommen.

Mit Hilfe bekannter Spektren wurden die entstandenen Oktaline nachgewiesen.

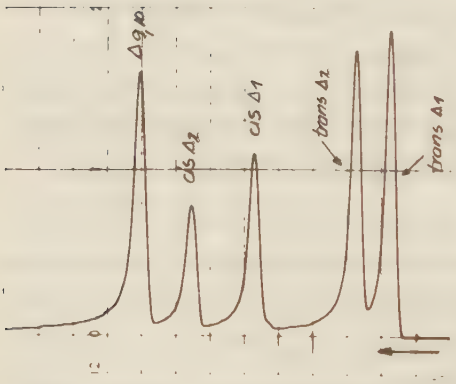
Das Pyrolyseprodukt des $1^{c}9^{c}10^{c}$ Dekalylacetats ergab ein Spektrum, das mit dem des cis Δ1,2-Oktalins der präparativen Gaschromatographie identisch war, Banden des Δ1,9-Oktalins konnten nicht festgestellt werden. Das trans Δ 1,2-Oktalin wurde bei der Pyrolyse des $1^{t}9^{c}10^{t}$ Dekalylacetates ebenfalls rein erhalten. Aus den I. R. -Spektren ergaben sich in keinem Falle Hinweise auf unbekannte Verbindungen. Es wurden stets die erwarteten Oktaline erhalten. Weiterhin ließ sich aus den Spektren die Zusammensetzung der Oktalingemische abschätzen, die mit der gaschromatographisch ermittelten übereinstimmte.

Die bei den Pyrolysen erhaltenen Oktalingemische wurden außerdem auf einer 50 m langen mit Polypropenglykol belegten Kapillar-Säule chromatographiert. (Bedingungen: 1,0 atü He, 100°,Gerät: Perkin-Elmer Fraktometer Typ 116, Flammenionisationsdetektor.)

Unter diesen Bedingungen wurde eine Trennung sämtlicher Oktaline auf einer Säule in einem Arbeitsgang erreicht, wobei eine vollständige Trennung und damit auch quantitative Auswertung bei den trans-Oktalinen möglich war.

Retentionszeiten:

trans $\Delta_{1,2}$ Oktalin : 27,5';	cis Δ1,2 Oktalin : 31,5'
trans $\Delta_{2,3}$ Oktalin : 28,5';	cis Δ2,3 Oktalin : 33,0'
$\Delta_{1,9}$ Oktalin : 31,0';	$\Delta_{9,10}$ Oktalin: 34,5'



Gaschromatogramm:

Beispiel einer Trennung der trans $\Delta_{1,2}$, trans $\Delta_{2,3}$ cis $\Delta_{1,2}$-, cis $\Delta_{2,3}$- und $\Delta_{9,10}$-Oktaline.

Zur quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme wurden bei der 6 m K-Säule die planimetrisch ermittelten Flächenwerte benützt.

Die quantitative Bestimmung der auf Kapillar-Säulen analysierten Reaktionsprodukte wurde durch Vergleich der Peak-Höhen vorgenommen. Die Zuverlässigkeit der Analysenmethode wurde jeweils durch eingewogene Vergleichsanalysen überprüft.

Bei cis- und trans- Δ 1,2 Oktalin enthaltenden Reaktionsprodukten wurde festgestellt, daß nach längerem Stehen der Gehalt an Δ 1,2 Olefin abnahm. In Gemischen von Δ 1,2 und 2,3 Oktalin wurde eine Verschiebung des Kohlenwasserstoffverhältnisses beobachtet, die durch Veränderung der Δ 1,2 Oktaline entstanden war. Die Bildung von Hydroperoxyd ist sehr wahrscheinlich, da bei der Zugabe von Kaliumjodid in Eisessig Jod freigesetzt wurde. Bei reinem Δ 2,3 Oktalin war auch nach längerer Aufbewahrung kein Peroxyd nachzuweisen.

b) Pyrolyseprodukte

Eine Übersichtstabelle der Ergebnisse findet sich auf S. 59

Pyrolyse des ß-Dekalylacetatgemisches

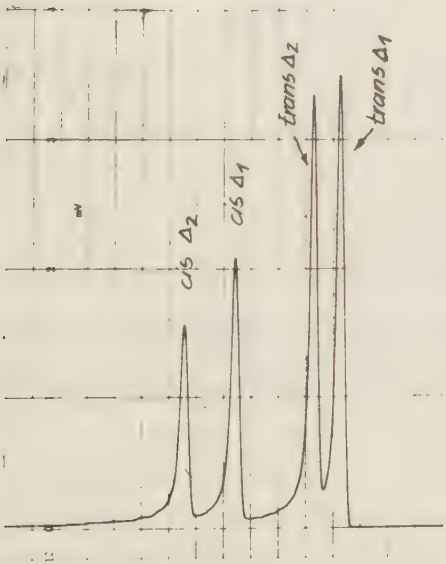


Abb. 1

Abb.1: Gaschromatogramm des Oktalingemisches. Sdp.$_{12}$: 59 - 63°

Analyse: trans- $\Delta_{1,2}$- und trans- $\Delta_{2,3}$-Oktalin waren im Verhältnis 1 : 1 entstanden, bei den cis-Oktalinen überwog das Δ_1-Isomere mit 56 % gegenüber 44 % Δ_2-Cyclo-Olefin.

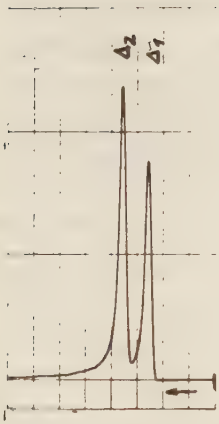


Abb. 2

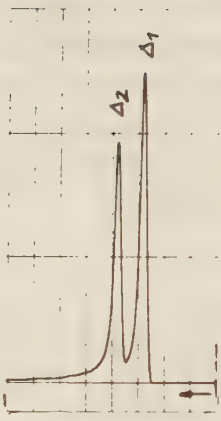


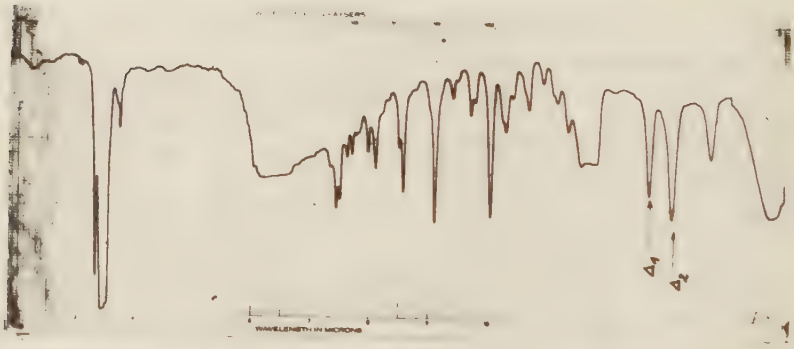
Abb. 3

Abb. 2: Gaschromatogramm der $2^t9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse; Sdp.$_{12}$: 58,5-59,5°

Analyse: 43 % trans-Δ1,2 und 57 % trans-Δ2,3-Oktalin

Abb. 3: Gaschromatogramm der $2^c9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse; +) Sdp.$_{13}$: 64-64,5°

Analyse: 56,5 % trans-Δ1,2- und 43,5 % trans-Δ2,3-Oktalin



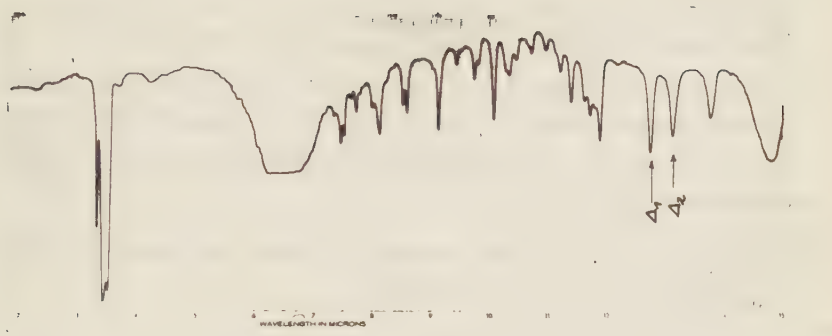
I. R. -Spektrum der $2^t9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse in CS_2

Es sind nur Banden des trans Δ1,2 und trans Δ2,3 Oktalins enthalten

---

Anmerkung:

+) vgl. Zit 89): Methylcarbonat ergibt: 55 % trans Δ1,2- und 45 % trans Δ2,3-Oktalin



I. R. -Spektrum der $2^{c}9^{c}10^{t}$ Dekalylacetatpyrolyse in CS_2

Es sind nur Banden des trans Δ 1,2 und trans Δ 2,3 Oktalins in etwa der gleichen Intensität wie beim Spektrum der Pyrolyse des $2^{t}9^{c}10^{t}$ Acetats vorhanden.

Pyrolyse des trans-trans-ß-Dekalylacetates bei 600°:

Es wurde ein auch nach wiederholter Destillation über Natrium gelb gefärbtes Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das nach dem Gaschromatogramm Δ1,2- und Δ2,3-Oktalin im Verhältnis 1 : 2 enthielt. Demnach war gegenüber der Pyrolyse des gleichen Acetats bei 450° eine Verschiebung im Oktalinverhältnis zugunsten des Δ2,3-Oktalins eingetreten. Außerdem war zu etwa 5 - 10 % eine Substanz mit der Retentionszeit des Δ 1,9-Oktalins festzustellen. Hinweise auf eine Dreiring-Verbindung waren gaschromatographisch ebensowenig wie durch die Kernresonanz-[+)] und I. R. -Spektren zu erhalten. Im letzteren entsprachen die Intensitäten der Banden des Δ 1,2- und Δ 2,3-Oktalins etwa dem gaschromatographisch festgestellten Verhältnis. Daneben traten aber zwei weitere Banden bei 698 K und 746 K auf, die von keinem Oktalin herrührten. Auf Grund der

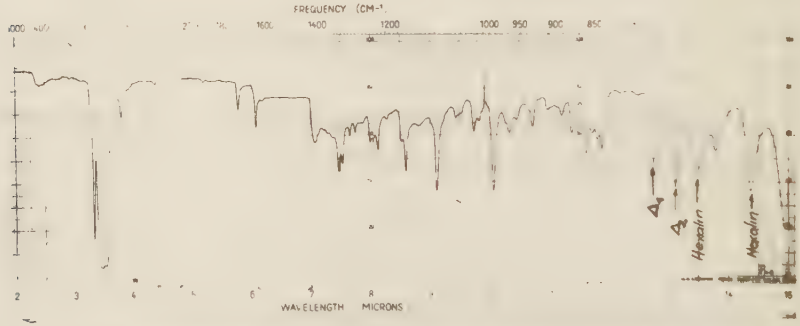
---

Anmerkung:

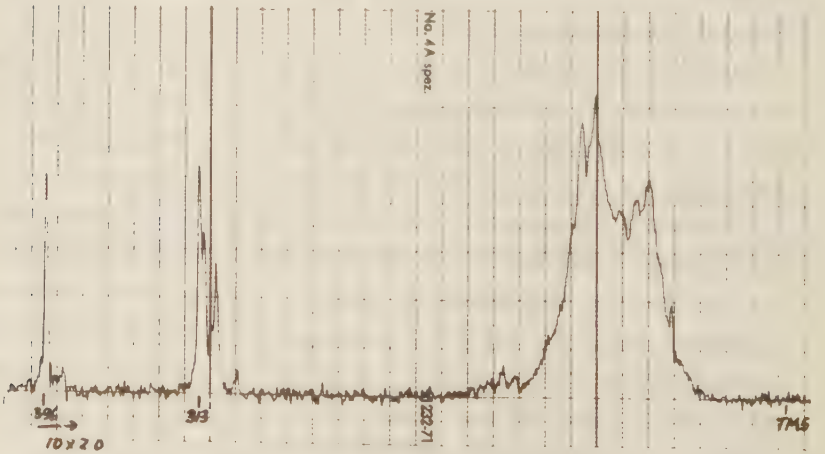
+) Herrn Dr. Suhr danke ich für die Aufnahme und Diskussion des Kernresonanz-Spektrums.

Gelbfärbung konnte die Anwesenheit eines Systems mit konjugierten Doppelbindungen (z. B. eines Hexalins) vermutet werden. Da die beiden Banden auch im Spektrum des bei Pyrolysereaktionen überwiegend entstehenden (stabilsten) Δ 1, 2- Δ 9, 10 -Hexalins zu finden sind [119], erscheint dessen Anwesenheit als sehr wahrscheinlich. Mit der Möglichkeit einer Dehydrierung, die dann auch Tetralin ergeben müßte, konnte unter den eingehaltenen extrem hohen Versuchsbedingungen gerechnet werden.

Das Kernresonanzspektrum bestätigte im großen und ganzen die aus dem I. R. -Spektrum erhaltenen Hinweise.



I. R. -Spektrum der $2^t9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse bei 600°



Kernresonanz-Spektrum der $2^t9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse (56,4 MHz)

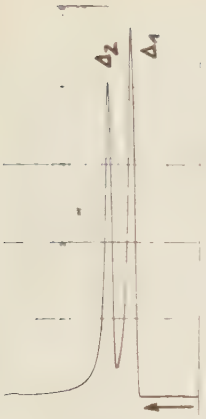


Abb. 4

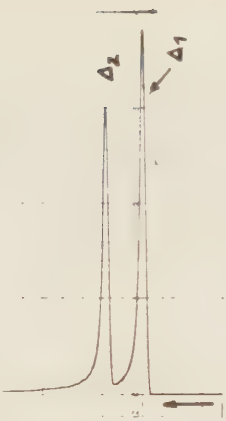


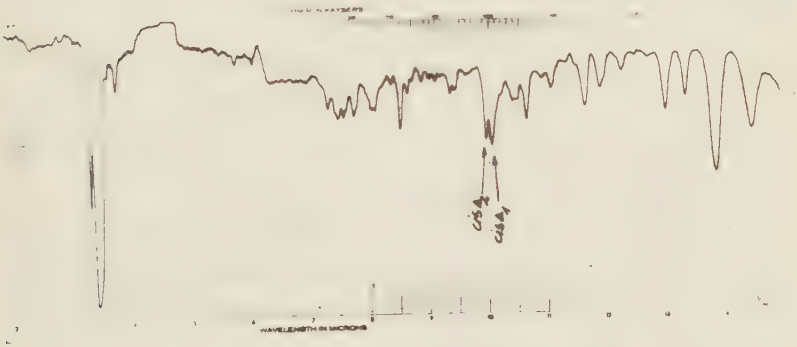
Abb. 5

Abb. 4: Gaschromatogramm der $2^t9^c10^c$ Dekalylacetatpyrolyse; $Sdp._{13}$: 68°

Analyse: 56 % cis Δ 1,2- und 44 % cis Δ 2,3-Oktalin

Abb. 5: Gaschromatogramm der $2^c9^c10^c$ Dekalylacetatpyrolyse+), $Sdp._{13}$: 68-68,5°

Analyse: 56 % cis Δ 1,2- und 44 % cis Δ 2,3 Oktalin.

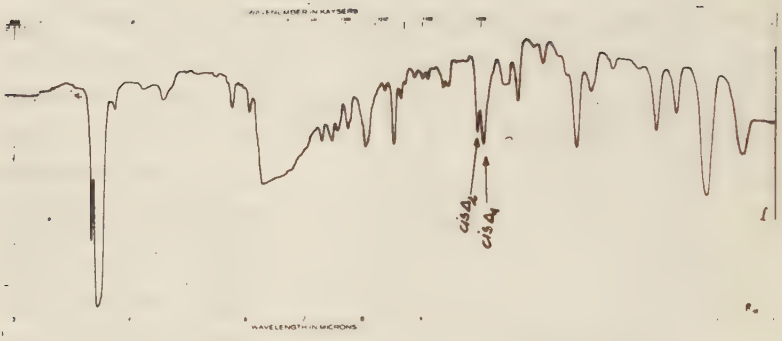


I. R. -Spektrum der $2^t9^c10^c$ Dekalylacetatpyrolyse in CS_2

Es sind nur Banden des cis-Δ 1,2- und cis Δ 2,3-Oktalins enthalten.

Anmerkung:

+) vgl. Zit 83): Methylcarbonat ergibt 52 % cis Δ 1,2- und 48 % cis Δ 2,3-Oktalin.



I. R. -Spektrum der $2^c9^c10^c$ Dekalylacetatpyrolyse in CS_2

Das Spektrum ist identisch mit dem der $2^t9^c10^c$ -Pyrolyse.

Abb. 6

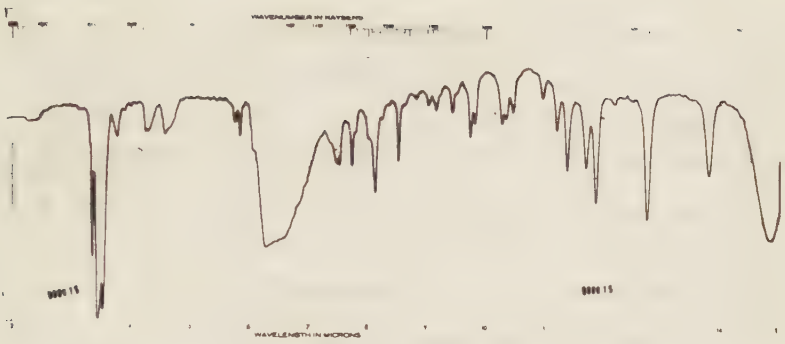
Abb. 7

Abb. 6: Gaschromatogramm (Golay-Säule Q; 115°; 0,8 atü He) der $1^c9^c10^t$ Dekalylacetatpyrolyse; Sdp.$_{13}$: 62°

Analyse: Es war praktisch reines trans Δ 1,2 Oktalin entstanden. (Verunreinigung an Δ1,9 Oktalin 3 %)

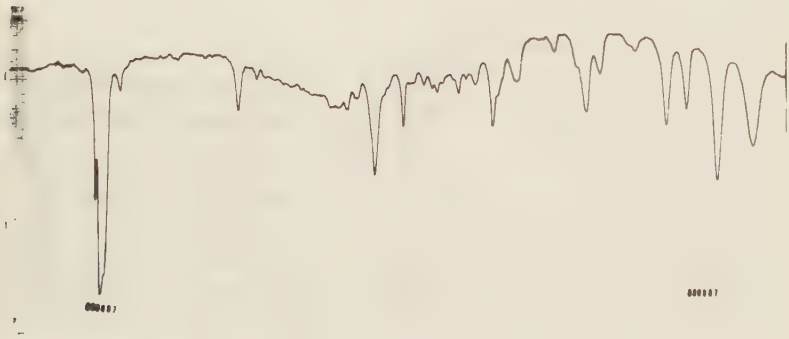
Abb. 7: Gaschromatogramm (Golay-Säule R) der $1^c9^c10^c$ Dekalylacetatpyrolyse; Sdp.$_{13/14}$: 66,5-67°

Analyse: Es war praktisch reines cis Δ 1,2 Oktalin entstanden. (Spuren von Δ1,9- und Δ 9,10 Oktalin)



I. R. -Spektrum der $1^{c}9^{c}10^{t}$-Dekalylacetatpyrolyse(in CS_2)

Reines trans Δ 1,2 Oktalin; Banden isomerer Oktaline sind nicht festzustellen.



I. R. -Spektrum der $1^{c}9^{c}10^{c}$ Dekalylacetatpyrolyse (in CS_2)

Reines cis Δ 1,2 Oktalin; Banden isomerer Oktaline sind nicht festzustellen.

2. Pyrolyse der tert. -Butylcyclohexylacetate

a) Analyse der Cyclo-Olefine

Die tert. Butylcyclohexene wurden ebenfalls auf einer 6 m K-Säule (Carbowax 4000) bei 100° und 2,5 at Helium chromatographiert. Dabei konnte eine praktisch vollständige Trennung erreicht werden.

Wie bei den Oktalinen wurde die Trennung jedoch auf einer 50 m langen Kapillar-Säule bei 100° u. 1,0atü Helium wesentlich verbessert (Gerät: Perkin-Elmer, F.I.D. Retentionszeiten:

Δ1 tert. -Butylcyclohexen 31,5'
Δ2 tert. -Butylcyclohexen 33,0'
Δ3 tert. -Butylcyclohexen 35,0'

Der 3 Kohlenwasserstoff stand als Vergleichssubstanz zur Verfügung [79], zudem wurde das Δ 2 tert. -Butylcyclohexen bei der Pyrolyse des cis-2-tert. -Butylacetats erhalten.

b) Pyrolyseprodukte

Abb. 8

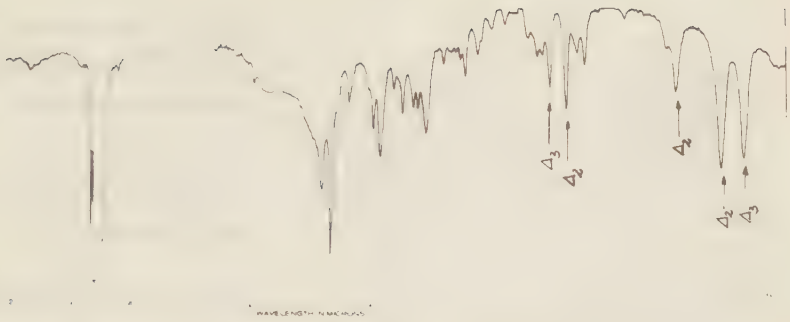
Abb. 9

Abb. 8: Gaschromatogramm der trans-3-tert. -Butylcyclohexylacetatpyrolyse; Sdp.$_{735}$: 153-154°

Analyse: 50 % Δ 2- und 50 % Δ 3-tert. -Butylcyclohexen.

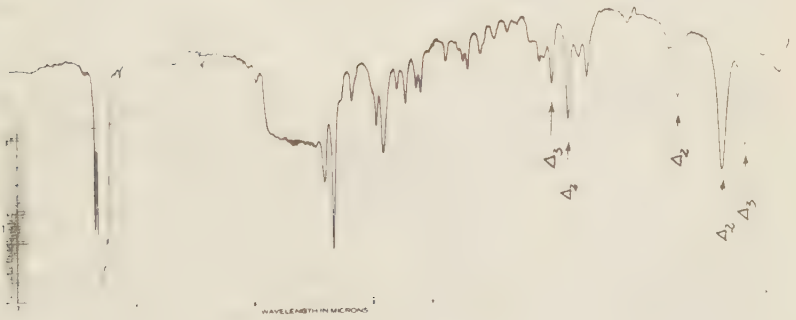
Abb. 9: Gaschromatogramm der cis-3-tert. -Butylcyclohexylacetatpyrolyse; Sdp.$_{735}$: 152-153°

Analyse: 56 % Δ 2- und 44 % Δ 3-tert. -Butylcyclohexen.



I. R. -Spektrum der trans-3-tert. -Butylcyclohexylacetatpyrolyse (in CS_2)

Im I. R. -Spektrum sind nur Banden des Δ 2 und Δ 3 Cyclo-Olefins sichtbar.



I. R. -Spektrum der cis-3-tert. -Butylcyclohexylacetatpyrolyse (in CS_2)

Das I. R. -Spektrum ist mit dem der trans-Pyrolyse praktisch identisch.

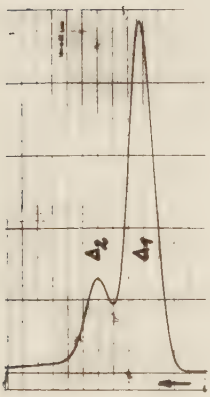


Abb. 10

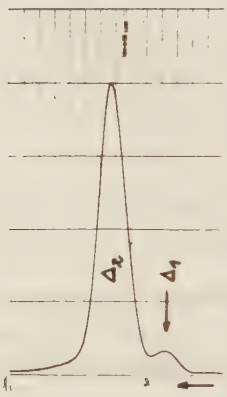


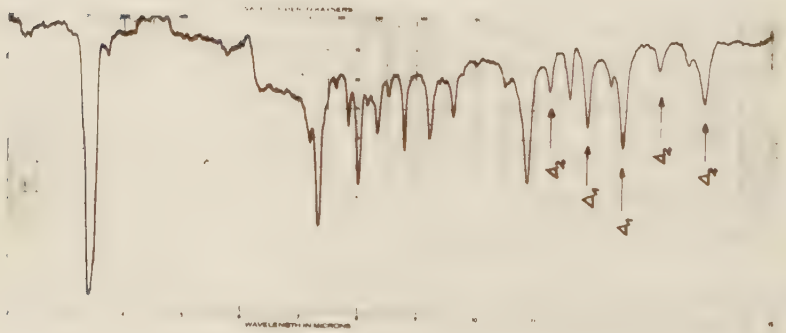
Abb. 11

Abb. 10: Gaschromatogramm der trans-2-tert.-Butylcyclohexylacetatpyrolyse; Sdp.$_{13}$: 52°

Analyse: 78 % Δ1- und 22 % Δ2-Cycloolefin.

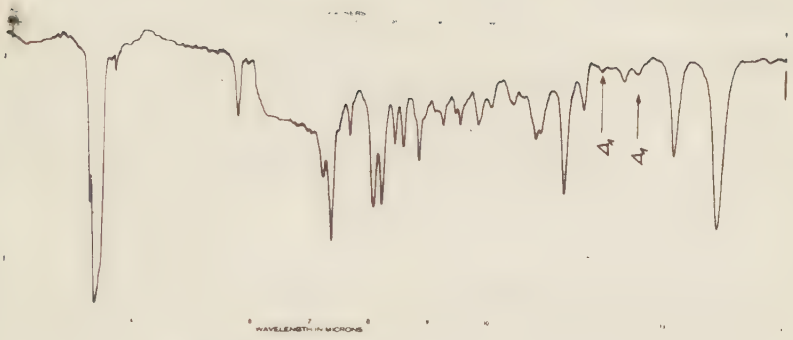
Abb. 11: Gaschromatogramm der cis-2-tert.-Butylcoclohexylacetatpyrolyse; Sdp.$_{13}$: 53°

Analyse: 93,4 % Δ2- und 6,6 % Δ1-tert.-Butylcyclohexen.



I. R.-Spektrum der trans-2-tert.-Butylcyclohexylacetatpyrolyse (CS_2)

Das I. R.-Spektrum enthält die Banden des Δ1- und Δ2-tert.-Butylcyclohexens.



I. R. -Spektrum der cis-2-tert. -Butylcyclohexylacetatpyrolyse(CS_2)

Im I. R. -Spektrum ist stark die Intensität der Banden des Δ2- und nur schwach die des Δ1-Kohlenwasserstoffs festzustellen.
(Eine charakteristische Bande des Δ1-tert. -Butylcyclohexens liegt bei 11,9 μ [88]).

3. Pyrolyse der Methylcyclohexylacetate

a) Analyse der Methylcyclohexene

Die qualitative und quantitative Analyse sämtlicher Methylcyclohexene wurde auf einer 50 m langen Kapillar-Säule (Polypropenglykol) bei 50° und 0,5 atü Helium durchgeführt (Gerät: Perkin-Elmer, Fraktometer 116). Während Δ1 und Δ2-Methylcyclohexen gut getrennt wurden, war die Trennung der Δ2- und Δ3-Kohlenwasserstoffe nicht vollständig.

Für die eindeutige Charakterisierung standen Vergleichssubstanzen und deren I. R. -Spektren zur Verfügung [113]

Mit den Δ2 und Δ3-Methylcyclohexen enthaltenden Pyrolyseprodukten wurden außerdem zur Überprüfung der aus der Peak-Höhe der Gaschromato-

gramme ermittelten Werte quantitative I. R. -Analysen ausgeführt, was übereinstimmende Werte ergab [120].

Retentionszeiten:

Δ 1-Methylcyclohexen 20,0'

Δ 2-Methylcyclohexen 14,0'

Δ 3-Methylcyclohexen 14,6'

b) Pyrolyseprodukte

Abb. 12

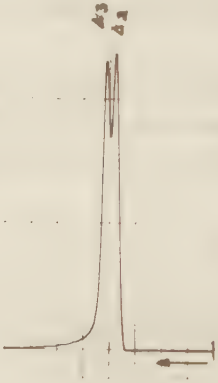


Abb. 13

Abb. 12: Gaschromatogramm der trans-3-Methylcyclohexylacetatpyrolyse;
Sdp. $_{735}$: 102-103°

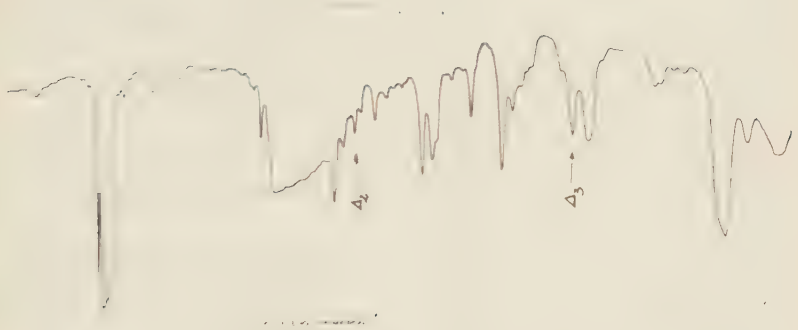
Analyse: 40 % Δ 2- und 60 % Δ 3-Methylcyclohexen.

Abb. 13: Gaschromatogramm der cis-3-Methylcyclohexylacetatpyrolyse;
Sdp. $_{735}$: 102-103°

Analyse: 50 % Δ 2- und 50 % Δ 3-Methylcyclohexen.

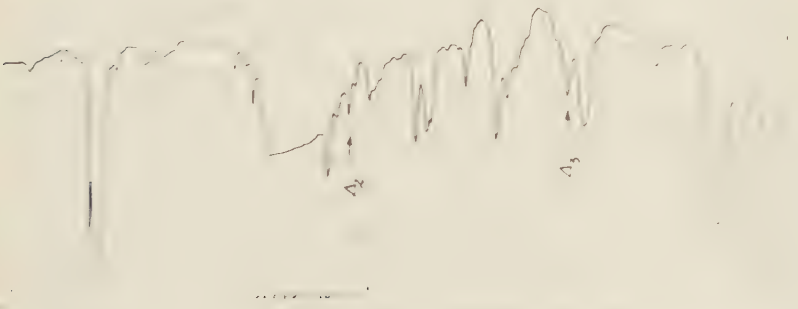
---

120) vgl. J. Kurz, Dissertation Universität Tübingen 1959



I. R. -Spektrum der trans-3-Methylcyclohexylacetatpyrolyse (CS_2)

Nach der I. R. -Analyse [119] sind 39 % Δ 2- und 61 % Δ 3-Methylcyclohexen enthalten.



I. R. -Spektrum der cis-3-Methylcyclohexylacetatpyrolyse (CS_2)

Die I. R. -Analyse [119] ergibt 51 % Δ 2- und 49 % Δ 3-Methylcyclohexen.

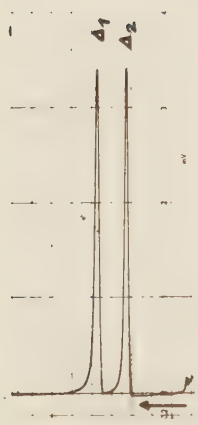


Abb. 14

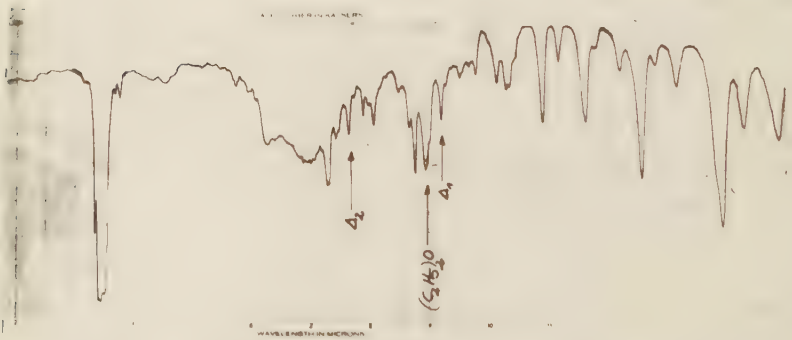
Abb. 15

Abb. 14: Gaschromatogramm der trans-2-Methylcyclohexylacetatpyrolyse;
Sdp.$_{735}$: 104°

Analyse: 50 % Δ1- und 50 % Δ2-Methylcyclohexen.

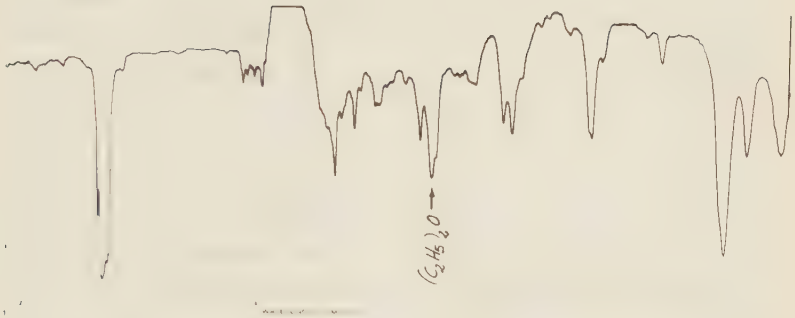
Abb. 15: Gaschromatogramm der cis-2-Methylcyclohexylacetatpyrolyse;
Sdp.$_{735}$: 100-101°

Analyse: Es war praktisch reines Δ2-Methylcyclohexen entstanden (Δ1 unter 3 %).



I. R. -Spektrum der trans-2-Methylcyclohexylacetatpyrolyse (CS_2)

Es sind die Banden des Δ1- und Δ2-Methylcyclohexens enthalten.



I. R. -Spektrum der cis-2-Methylcyclohexylacetatpyrolyse (CS_2)

Das I. R. -Spektrum ist identisch mit dem des reinen Δ_2-Methylcyclohexens.

4. Pyrolyse des Menthyl- und Neomenthylacetats

a) Analyse der Menthene

Die Reaktionsprodukte wurden auf einer 50 m langen Kapillar-Säule bei 95° und 0,65 atü Helium gaschromatographisch untersucht. Eine Trennung von trans- Δ 2 und Δ 3 Menthen wurde erreicht, war jedoch nicht vollständig. Zum Vergleich standen trans Δ 2 und Δ 3 Menthen zur Verfügung [80], deren I. R. -Spektren aufgenommen und mit denen qualitative und quantitative Analysenmethoden entwickelt wurden.

Eine gaschromatographische Trennung des cis Δ 2 vom Δ 3 Menthen war unter den angewandten Bedingungen wesentlich besser möglich.

Abb. 16

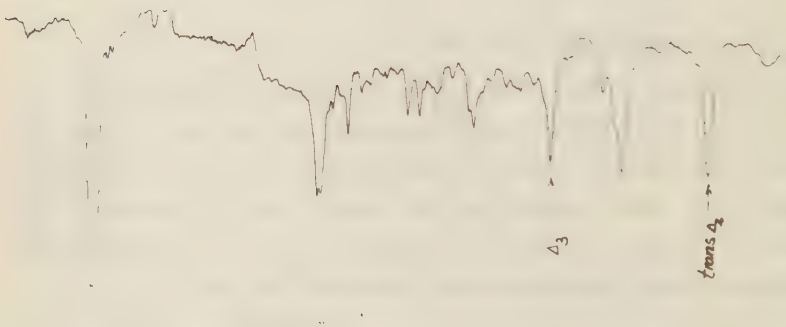
Abb. 17

Abb. 16: Gaschromatogramm der Menthylacetatpyrolyse; Sdp.$_{12}$: 48,5-49°

Analyse: 65 % Δ 3- und 35 % trans Δ 2-Menthen [9].

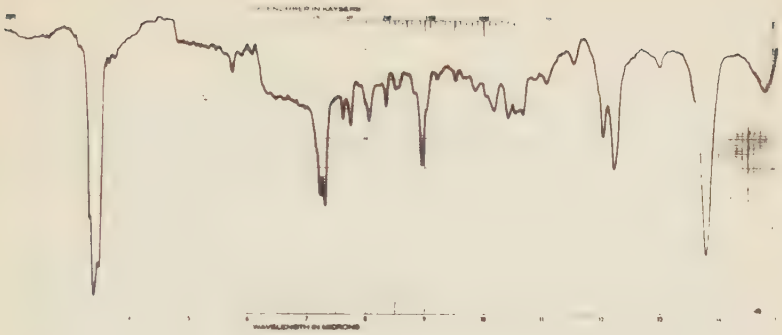
Abb. 17: Gaschromatogramm der Neomenthylacetatpyrolyse; Sdp.$_{12}$: 49-50°

Analyse: Es war reines trans Δ 2-Menthen entstanden.



I. R. -Spektrum der Menthylacetatpyrolyse (CS_2)

Das I. R. -Spektrum zeigt nur Banden des Δ 3- und schwächer die des trans Δ 2-Menthens.



I. R. -Spektrum der Neomenthylacetatpyrolyse (CS_2)

Das I. R. -Spektrum ist identisch mit dem des reinen trans Δ 2 Menthens.

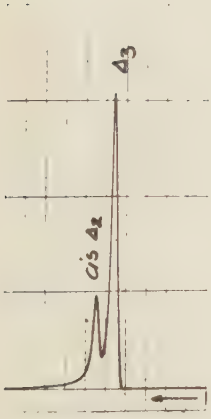


Abb. 18

Abb. 18: Beispiel einer gaschromatographischen Trennung von cis Δ_2 und Δ_3 Menthen [89]
(Isomenthylacetatpyrolyse
Analyse: 76% Δ_3 und
24% cis Δ_2 Menthen)

L e b e n s l a u f

Am 21. Mai 1934 wurde ich, Dietrich Rücker, als ältester Sohn des Gewerbeschulrats Bruno Rücker und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Beck in Ludwigsburg geboren.

Von 1941 - 1945 besuchte ich in Ludwigsburg die Grundschule und anschließend das dortige mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium, an dem ich im März 1954 die Reifeprüfung ablegte.

Nach 2jähriger Praktikantenzeit in der Apotheke am Rathaus in Bietigheim/Württ. bestand ich im März 1956 die Pharmazeutische Vorprüfung in Stuttgart.

Im Sommersemester 1956 begann ich in Tübingen das Pharmaziestudium, das ich nach einem einsemestrigen Studienaufenthalt in Innsbruck (WS 1957/58) im April 1959 mit dem Staatsexamen abschloß. Meine Bestallung als Apotheker erhielt ich im Mai 1961.

Die vorliegende Doktorarbeit, die unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hückel am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt wurde, begann ich im Sommer 1959. Seit dem WS 1959/60 bin ich an diesem Institut als Assistent tätig.

Meine akademischen Lehrer außer Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hückel waren die Herren Professoren H. Auterhoff, R. E. Bader, L. Bauer, K. G. Bergner, H. Bretschneider (Innsbruck), E. Bünning, H. Feneis, H. Hellmann, G. Hillmann, K. Hummel, M. Kiese, H. Krüger, G. Machek (Innsbruck) F. P. Möhres, R. Mühleisen, O. Schaumann (Innsbruck), G. Weitzel, G. Wittig und W. Zimmermann.

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen